


**CURABLE COMPOSITION****Publication number:** JP2002155201 (A)**Publication date:** 2002-05-28**Inventor(s):** WATABE TAKASHI; KASHIWAME KIYOTERU**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:**

**- international:** C09K3/10; C08K7/22; C08L27/08; C08L33/06; C08L71/02;  
C09K3/10; C08K7/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L71/00;  
(IPC1-7): C08L71/02; C08L27/08; C08L33/06; C09K3/10

**- European:****Application number:** JP20000353206 20001120**Priority number(s):** JP20000353206 20001120**Also published as:** JP3572613 (B2)**Abstract of JP 2002155201 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curable composition not causing stringiness in use, having a small slump in an uncured state, excellent weather resistance for a long period of time after curing and a sufficiently high degree of lightening. **SOLUTION:** This curable composition is characterized by comprising an oxyalkylene polymer containing a reactive silicon group represented by general formula (1)  $-\text{SiXaR1}(3-a)\dots(1)$  [R1 is a monofunctional organic group; X is a hydroxy group or a hydrolyzable group; a is 1-3] and a polymer containing a (meth)acrylic acid alkyl ester monomer unit and minute hollow bodies of organic resin.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

【物件名】

刊行物 6

刊行物 6

【添付書類】

16  46

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155201

(P2002-155201A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl.	識別記号	PI	テグメント(参考)
C08L 71/02		C08L 71/02	4H017
	27/08		4J002
	33/08		
C09K 3/10		C09K 3/10	G
			R
審査請求 有 請求項の数 5 OL (全 16 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-353206(P2000-353206)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 柏女 淳照

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁護士 長谷川 芳樹 (外2名)

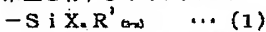
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 使用時に糸引きが発生せず、未硬化時のスランプが小さく、硬化後の長期間に亘る耐候性も優れており、さらには、軽量化の度合いも十分に高い硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体と、



【式中、R'は1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1～3】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体と、有機樹脂微小中空体を含むことを特徴とする硬化性組成物。

(2)

特開2002-155201

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、  
$$-\text{SiX}_a\text{R}'_b \cdots (1)$$

【式中、R'は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数をそれぞれ示す。ただし、R'が複数個存在するときは、R'はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、有機樹脂微小中空体(C)と、を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記オキシアルキレン重合体(A)が、数平均分子量6000以上、且つ分子量分布(Mw/Mn)1.7以下のオキシアルキレン重合体であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 前記重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 前記有機樹脂微小中空体(C)が、ポリ塩化ビニリデン系樹脂微小中空体であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、より詳しくは、シーラントや接着剤等の主成分として好適な湿分硬化型の硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルコキシシリル基等の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体は、(以下、「硬化型オキシアルキレン重合体」という。)は、空気中の湿分により室温でも硬化可能であり、硬化後はゴム弾性を有する硬化物が得られ、様々な被着体に対する接着性にも優れているために、シーラント、接着剤、被覆・密封用組成物の主剤等として広く用いられている。

【0003】しかし、このような湿分硬化型オキシアルキレン重合体を、例えばシーラントに適用した場合、屋外での曝露条件下において硬化物表面に白化やクラックが生じることがあり、耐候性の向上が求められている。

【0004】硬化型オキシアルキレン重合体の耐候性を向上させる方法としては、例えば、特開昭59-78223号公報、特開昭59-122541号公報、特開昭60-31556号公報、特開昭63-112642号公報、特開平6-172631号公報等に開示された方法が知られている。これらの公報によれば、硬化型オキシアルキレン重合体に、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体を含有させることにより、耐候性の向上を図ることができるとされる。

【0005】また、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体を含有した硬化型オキシアルキレン重合体に、さらにガラスパルーン等の充填剤を添加した組成が、特開平5-86325号公報に実施例として開示されており、当該組成を車両用コーティング剤として用いることにより軽量化、省資源、防錆、防振等が実現可能であると記載されている。

## 【0006】

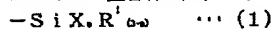
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平5-86325号公報に開示の組成は軽量化の点において未だ不十分であることに加えて、シーラントや接着剤等の用途に用いた場合、使用時に糸引きが生じやすく施工性に劣るという問題点があった。特に、シーラントとして目地部に使用した場合にスランプ(垂れ)が大きいという問題があった。

【0007】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、使用時に糸引きが発生せず、未硬化時のスランプが小さく、硬化後の長期間に亘る耐候性にも優れており、さらには、軽量化の度合いも十分に高い硬化性組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体を含有した硬化型オキシアルキレン重合体に添加する充填剤として、有機樹脂微小中空体を用いることにより、上記公報に開示の組成においては達成不可能であった、糸引き防止、スランプの低減、耐候性および軽量化という4つの特性の全てを達成可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】すなわち、本発明の硬化性組成物は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)と、



【式中、R'は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数をそれぞれ示す。ただし、R'が複数個存在するときは、R'はそれぞれ同一でも異なってもよく、また、Xが複数個存在するときは、Xはそれぞれ同一でも異なってもよい。】(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)と、有

3

機樹脂微小中空体 (C) とを含むことを特徴とする。

【0010】本発明におけるオキシアルキレン重合体 (A) は、数平均分子量6000以上、且つ分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 1.7以下のオキシアルキレン重合体であることが好ましい。

【0011】また、本発明における重合体 (B) は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1~8の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であることが好ましい。さらに、重合体 (B) は、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、上記一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることが好ましい。また、本発明における有機樹脂微小中空体 (C) は、ポリ塩化ビニリデン系樹脂微小中空体であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】 先ず、本発明におけるオキシアルキレン重合体 (A) について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体 (A) は、水酸基または加水分解性基を備えた反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体である。当該加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基、ケトキシメート基、アミノオキシ基、カルバモイル基、メルカプト基を挙げることができ、なかでもアルコキシ基が好ましい。

【0013】上記アルコキシ基としては炭素数1~6のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の炭素数は1~4であることがより好ましく、このような基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、メトキシ基が特に好ましい。R<sup>1</sup>は炭素数1~20の1価の有機基であり、当該有機基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。R<sup>1</sup>の炭素数は1~16であることが好ましく、1~8であることがより好ましい。

【0014】R<sup>1</sup>が置換基を有しない1価の有機基である場合、当該有機基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有していてもよい。このような有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、このようなアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>が置換基を有する1価の有機基である場合、当該置換基の種類は特に制限されない。

【0015】反応性ケイ素基において、Xで表される基または有機基R<sup>1</sup>が複数存在する場合は、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。オキシアルキレン重合体の架橋を促進させるという観点からは、Xの個数

(3)

特開2002-155201

4

(一般式 (1) におけるa) は2または3であることが好ましく、2であることがより好ましい。また、R<sup>1</sup>としては嵩高くない基が好ましく、加水分解性基としてはメトキシ基が好ましい。したがって、本発明においては、反応性ケイ素基として、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

【0016】本発明におけるオキシアルキレン重合体 (A) は、オキシアルキレン重合体の分子中に、以上説明した一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有するものである。ここで、オキシアルキレン重合体1分子当たりの反応性ケイ素基の数や、オキシアルキレン重合体における反応性ケイ素基の結合部位は特に制限されない。すなわち、オキシアルキレン重合体 (A) は1分子当たり上記反応性ケイ素基を1以上有していればよく、その存在部位は、オキシアルキレン重合体の末端、側鎖、末端と側鎖の両方、のいずれであってもよい。

【0017】また、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体は繰り返し単位としてオキシアルキレンを有する重合体であればよく、オキシアルキレンは1種のみからなるものであっても、2種以上からなるものであってもよい。特に、繰り返し単位が2種以上のオキシアルキレンからなる場合は、それぞれのオキシアルキレンがランダムに連結してオキシアルキレンのランダム重合体を形成していても、同一種類のオキシアルキレンがブロック状にまとまって連結してブロック共重合体を形成していてもよい。

【0018】さらに、オキシアルキレン重合体は、繰り返し単位としてのオキシアルキレン以外の化学構造を分子中に有していてもよい。後述するように、オキシアルキレン重合体は開始剤 (イニシエーター) に環状エーテルを反応させて合成することが一般的であるから、開始剤由来の官能基を分子中に有していてもよい。また、後述するように、オキシアルキレン重合体は含有する水酸基を他の官能基と反応させて高分子量化することがあるために、水酸基と他の官能基が反応して生じた結合 (例えば、ウレタン結合等) を分子中に有していてもよい。

【0019】本発明におけるオキシアルキレン重合体 (A) は、官能基を有するオキシアルキレン重合体を原料とし、その官能基の一部または全部と、一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させることにより得られるものであることが好ましい。反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体としては、水酸基、不飽和基、イソシアネート基を官能基として有したオキシアルキレン重合体が挙げられる。

【0020】本発明においては、反応性ケイ素基を導入するための、官能基を有するオキシアルキレン重合体として、水酸基を末端に有するオキシアルキレン重合体 (以下、「水酸基末端オキシアルキレン重合体」という。) を用いることが好ましい。水酸基末端オキシアル

50

5

キレン重合体は、1価または多価アルコールや1価または多価カルボン酸等の活性水素含有化合物を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルを開環重合させて得ることができる。この場合において、重合触媒として、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒を用いることができる。

【0021】上記の開始剤としては活性水素を2~8個有する多価活性水素含有化合物を用いることが好ましく、活性水素を2~6個有する多価活性水素含有化合物を用いることがより好ましい。硬化後の柔軟性と接着性に優れた硬化性組成物が得られることから、本発明においては、活性水素の数は2または3個であることがさらに好ましい。また、多価活性水素含有化合物としては多価アルコールが好ましい。

【0022】水酸基末端オキシアルキレン重合体の重合触媒としてアルカリ金属触媒を用いた場合は、比較的低分子量の重合体を得られるので、当該重合体の末端水酸基をナトリウムアルコキシド等とし、塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることによって多量化して高分子量化することができる（特開昭62-240320号公報）。一方、重合触媒として、複合金属シアン化物錯体触媒を用いた場合は、高分子量かつ狭分子量分布の重合体を得ることができる（特開平3-72527号公報）。

【0023】本発明において、水酸基末端オキシアルキレン重合体を得るために用いる重合触媒は、複合金属シアン化物錯体触媒であることが好ましい。複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましい。

【0024】水酸基末端オキシアルキレン重合体としては、2~6価のポリオキシプロピレンポリオールが好ましく、なかでもポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールが好ましい。水酸基末端オキシアルキレン重合体は、分子量や化学構造が異なる2種以上の混合物であってもよく、このような混合物を用いることにより、硬化後の物性の調整や硬化特性の調整が可能となる。

【0025】以上説明した水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いることにより、例えば、以下の(Ⅰ)~(ⅠⅤ)の方法により反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体(A)を得ることができる。

(Ⅰ) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とヒドロシリル化合物を反応させる方法。

(ⅠⅠ) 水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させる方法。

(ⅠⅠⅠ) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水

(4)

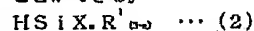
特開2002-155201

6

酸基をイソシアネート基に変換した後、当該イソシアネート基と活性水素含有ケイ素化合物を反応させる方法。

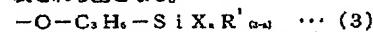
(ⅤⅠ) 水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基に変換した後、当該不飽和基とメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させる方法。

【0026】(Ⅰ)の方法においては、例えば、上述の方法により得られた水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基に、水酸基と反応性の官能基と不飽和基とを有する化合物を反応させて、まず、オキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入する。次いで、該重合体に、例えば、下記一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応(ヒドロシリル化反応)させることにより、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



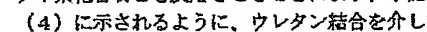
【式中、R'、X、aは、前記R'、X、aと同義である。】

【0027】上記不飽和基としては、アルケニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。また、水酸基と反応性の官能基としては、ハロゲン原子、カルボキシル基(または、ハロホルミル基)、イソシアネート基等が挙げられ、これらの官能基が末端水酸基と反応することにより、それぞれ、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合が形成される。例えば、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式(3)で表される基となる。



【式中、R'、X、aは、前記R'、X、aと同義である。】

【0028】(ⅠⅠ)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とイソシアネート基含有ケイ素化合物とを反応させることにより、下記一般式(4)に示されるように、ウレタン結合を介してオキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



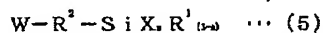
【式中、R<sup>2</sup>は炭素数1~20の2価炭化水素基を示す。R'、X、aは、前記R'、X、aと同義である。】

【0029】(ⅠⅠⅠ)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体とポリイソシアネート化合物とを、イソシアネート当量数が水酸基当量数より大きくなる条件で反応させて、まず、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基をイソシアネート基に変換する。次に、該重合体と、例えば、下記一般式(5)で表される活性水素含有ケイ素化合物を反応させることにより、下記一般式(6)に示されるようにオキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

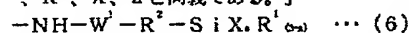
40

50

7

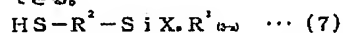


【式中、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、第1級アミノ基、第2級アミノ基からなる群より選ばれた活性水素含有基を示す。R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。】



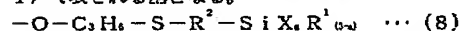
【式中、W'は-COO-、-CO-、-COS-、-CONH-、-CONW'-からなる群より選ばれた2価の基を示す。ただし、W'は1価の有機基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。】

【0030】(V1)の方法においては、例えば、水酸基末端オキシアルキレン重合体を用いて上記(1)に記載の方法により、まずオキシアルキレン重合体の末端を不飽和基に変換する。次いで、該重合体と下記一般式(7)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させることにより、オキシアルキレン重合体の末端に一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。



【式中、R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。】

【0031】(V1)の方法において、オキシアルキレン重合体の末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、上記一般式(7)で表されるメルカプト基含有ケイ素化合物を反応させた場合は、末端水酸基は下記一般式(1)で表される基となる。



【式中、R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aは、前記R<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、X、aと同義である。】

【0032】上記(1)の方法は、水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を不飽和基にした後、当該不飽和基を変換させる方法であるが、この方法の変形態様として以下の方法が可能である。

【0033】すなわち、開始剤の存在下、環状エーテルを開環重合させて水酸基末端オキシアルキレン重合体を得る場合において、環状エーテルとして、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和基含有モノエポキシサイドを併用することにより、水酸基末端オキシアルキレン重合体の側鎖に不飽和結合を導入することができる(特開平3-79627号公報)。

【0034】この水酸基末端オキシアルキレン重合体の末端水酸基を上記(1)の方法と同様にして不飽和基に変換することにより、末端および側鎖に不飽和基を有したオキシアルキレン重合体を得られるので、当該重合体における不飽和基を上記(1)と同様の方法により変換して、末端および側鎖に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。

(5)

特開2002-155201

8

【0035】上記(1)の変形態様としてさらに、以下の方法も可能である。すなわち、オキシアルキレン重合体を得る場合の開始剤である活性水素含有化合物として、例えば、アリルアルコールのような活性水素基と不飽和基とを有した化合物を用いることにより、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオール等のような、不飽和基と末端水酸基を有するオキシアルキレン重合体を得ることができる。当該重合体の末端水酸基を上記(1)と同様の方法により不飽和基に変換して、オキシアルキレン重合体の官能基を全て不飽和基とした後に、さらに上記(1)と同様の方法により、オキシアルキレン重合体の上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入することができる。

【0036】以上説明したオキシアルキレン重合体(A)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)および有機樹脂微小中空体(C)と共に硬化性組成物を形成する。この硬化性組成物は、後述するようにシーラントや弾性接着剤の原料として使用することが可能である。このような用途においては、硬化性組成物が硬化する前に被着体に塗布しなければならぬため、適度な作業性が必要であり、そのためには室温における粘度が低いことが好ましい。また、硬化後は、シーラントや弾性接着剤として適度な破断応力および破断伸度を有することが好ましい。

【0037】したがって、本発明においては、作業性の観点からオキシアルキレン重合体(A)の粘度は、25℃において30Pa・s以下であることが好ましい。粘度の下限は特に制限されないが、1Pa・s以上が好ましく、5Pa・s以上がより好ましい。オキシアルキレン重合体(A)の粘度が30Pa・sを越す場合は、得られる硬化性組成物の作業性の悪くなる傾向にある。

【0038】また、本発明においては、オキシアルキレン重合体(A)は、数平均分子量(Mn)6000以上、且つ分子量分布(Mw/Mn)1.7以下(すなわち、1.0~1.7)のオキシアルキレン重合体であることが好ましい。オキシアルキレン重合体(A)のMnは、硬化物の破断応力および破断伸度の観点から、6000~50000であることが好ましく、8000~30000であることがより好ましい。Mnが50000を越す場合は、粘度が高くなり、例えば、得られる硬化性組成物をシーラントや弾性接着剤として使用する場合において、押し出し性等の作業性が低下する傾向にある。一方、Mnが6000未満である場合は、組成物の硬化性が劣る傾向にある。

【0039】また、オキシアルキレン重合体(A)のMw/Mnは、1.6以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。オキシアルキレン重合体(A)のMw/Mnが1.7を越す場合は、得られる硬化性組成物の硬化速度が低下する傾向にある。これは、オキシアルキレン重合体(A)はその分子

50

9

量が小さい場合は硬化速度が遅くなることに基づくものである。すなわち、平均分子量が同じオキシアルキレン重合体(A)であって、 $M_w/M_n$ が1.7以下のものと $M_w/M_n$ が1.7を超えるものを比較した場合、 $M_w/M_n$ が1.7を超えるものは分子量分布が広いため低分子量成分の含有量が多く、そのために硬化速度が低下する傾向にある。 $M_w/M_n$ の値が1.7以下である分子量分布の狭いオキシアルキレン重合体(A)は、例えば、環状エーテル開環重合触媒として、上述した複合金属シアン化物錯体を用いることにより得ることができる。

【0040】なお、本発明における $M_n$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算の数平均分子量を意味し、オキシアルキレン重合体(A)の $M_n$ に関しては、硬化前の $M_n$ を意味する。また、本発明において、 $M_w/M_n$ は、GPCによりテトラヒドロフラン溶媒で測定されるスチレン換算の $M_w$ (重量平均分子量)を、同様の条件で測定される $M_n$ (数平均分子量)で除した値である。

【0041】次に、本発明の硬化性組成物における、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体(B)に関して説明する。本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる繰返し単位を有する重合体を意味し、当該重合体は、通常、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする不飽和基含有単量体を重合することにより得ることができる。なお、本発明において、不飽和基含有単量体とは、不飽和結合(好ましくは、炭素-炭素二重結合)を有する化合物であって重合体を形成しうる化合物をいい、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルをいう。

【0042】本発明における(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、下記一般式(9)で表すことができる。



[式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $R^2$ はアルキル基を示す。]

【0043】一般式(9)における $R^1$ はアルキル基であるが、本発明においてはアラルキル基、シクロアルキルアルキル基等のように、アルキル基の水素原子の少なくとも一つが環状炭化水素基等の炭化水素基で置換されたような置換アルキル基もアルキル基に含むものとする。また、アルキル基の炭素数は特に制限されない。

【0044】本発明における重合体(B)は、上記一般式(9)で表されるような(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体1種または2種以上からなる繰返し単位を有するものであっても、上記一般式(9)で表され

(6)

特開2002-155201

10

るような(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体1種または2種以上と、当該単量体以外の不飽和基含有単量体1種または2種以上とからなる繰返し単位を有するものであってもよく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位を含む限りにおいては、重合体(B)中の繰返し単位の種類や数は制限されない。また、全単量体中の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の割合は50質量%を超えることが好ましく、70質量%以上が好ましい。

【0045】本発明においては、重合体(B)が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位として、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とを含む重合体であることが好ましい。すなわち、重合体(B)は、アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位と、アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体からなる繰返し単位の両方を有していることが好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としてこのような組み合わせを用いることにより、重合体(B)のオキシアルキレン重合体(A)に対する相溶性が向上し、そのために得られる硬化性組成物の硬化後の強度等の特性が向上する傾向にある。アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルキル基の炭素数が10~30の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がより好ましく、アルキル基の炭素数が10~22の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体がさらに好ましい。

【0046】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

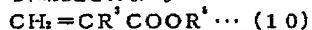
【0047】アルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸エイコサニル、(メタ)アクリル酸ドコサニル、(メタ)アクリル酸ヘキサコサニルが挙げられる。

【0048】アルキル基の炭素数が1~8の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とアルキル基の炭素数が10以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とを併用する場合において、その比は特に制限されないが、前者/後者は質量比で95/5~40/60であ

11

ることが好ましく、95/5〜40/60であることがより好ましい。

【0049】本発明における重合体(B)は、上述したように(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の他に、当該単量体単位以外の不飽和基含有単量体単位を含んでいてもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体以外の不飽和基含有単量体としては、以下の一般式(10)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



【式中、 $\text{R}^1$ は、アルキル基を除く1価の有機基または水素原子を示す。 $\text{R}^2$ は前記 $\text{R}^1$ と同義である。】

【0050】一般式(10)におけるアルキル基を除く1価の有機基とは、一般式(9)において定義されるアルキル基を除く1価の有機基をいう。このような1価の有機基としては、炭化水素基以外の置換基(例えば、ハロゲン原子、水酸基、イソシアネート基、フェノキシ基、フルフリル基、反応性ケイ素基等)を有するアルキル基、グリシジル基、ポリアルキレングリコールを含む1価の基等が挙げられる。一般式(10)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアリル(メタ)アクリレート；イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネートアリル(メタ)アクリレート；2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノキシアリル(メタ)アクリレート；フルフリル(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の(水添)フルフリル基を有する(メタ)アクリレート； $\gamma$ -(メタ)グリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシアルキルアルコキシシラン；グリシジル(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキシドモノオールの(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0051】(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と併用可能な不飽和基含有単量体としては、上記一般式(10)で表されるもの以外にも以下に例示したような化合物を用いることができる。すなわち、N,N-ジメチルアクリルアミド等のN-置換またはN,N-置換(メタ)アクリルアミド；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル；クロトン酸グリシジル、桂皮酸グリシジル、ビニル安息香酸グリシジル等の不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル；不飽和ジカルボン酸のモノアルキルモノグリシジルエステルもしくはジグリシジルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン系単量体；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロ

(7)

特開2002-155201

12

ロブレンなどのジエン系単量体；オレフィン；ハロゲン化オレフィン；不飽和エステル；ビニルエーテル等を用いることができる。

【0052】本発明における重合体(B)の製造方法は特に制限されない。(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を必須成分とする上述の不飽和基含有単量体を用い、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等により重合が可能である。本発明において重合体(B)は、ラジカル重合で重合することが好ましく、その形態は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれであってもよい。

【0053】ラジカル重合を実施する場合、通常、上記不飽和基含有単量体にラジカル発生源としてラジカル重合開始剤を添加する。本発明において用いることのできるラジカル重合開始剤としては、パーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒が挙げられる。ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等を例示することができる。なお、放射線や熱により活性化を行う場合は、ラジカル重合開始剤は必ずしも必要ではない。また、上記反応は20〜200℃(好ましくは、50〜150℃)で数時間〜数十時間行うことが好ましい。

【0054】本発明において重合体(B)をラジカル重合で合成する場合は、分子量制御等の目的で、連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類や、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等を用いることができる。

【0055】重合体(B)は、重合体(B)以外の本発明の硬化性組成物成分の非存在下で重合しても存在下で重合してもよい。重合体(B)以外の硬化性組成物成分の存在下で重合する場合は、オキシアルキレン重合体(A)の存在下で重合することが好ましい。重合体(B)を、オキシアルキレン重合体(A)の存在下で重合することにより、混合の手間を省くことができ、また、オキシアルキレン重合体(A)中における重合体(B)の分散性を向上させることもできる。また、重合途中で重合体(B)用の不飽和基含有単量体の一部がオキシアルキレン重合体(A)にグラフト重合することも考えられ、このような場合は、グラフト重合物が相溶化剤として機能して重合体(B)の分散性がより向上する。

【0056】本発明においては、重合体(B)が、上述した(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体であって、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体であることが好ましい。

10

20

30

40

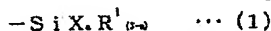
50



(8)

特開2002-155201

13



[式中、 $R^1$ 、 $X$ 、 $a$ は、前記 $R^1$ 、 $X$ 、 $a$ と同義である。]

【0057】重合体(B)が上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する場合において、重合体(B)の分子中の反応性ケイ素基の個数および存在部位は特に制限されない。反応性ケイ素基の個数は1以上であればよく、存在部位は重合体(B)分子の末端でも側鎖でもよく、または末端および側鎖の両方であってもよい。

【0058】重合体(B)に上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を導入する方法としては、以下の

(i)～(iv)の方法が挙げられる。なお、下記

(i)～(iv)の方法は組み合わせて行ってもよい。

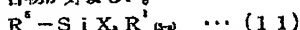
(i) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体を併用する方法。

(ii) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いる方法。

(iii) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する開始剤を用いる方法。

(iv) 不飽和基含有単量体を重合するにあたり、特定の官能基を有する不飽和基含有単量体を併用し、当該特定の官能基と反応性の基と一般式(1)で表される反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる方法。

【0059】上記(i)の方法において用いられる、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体としては、下記一般式(11)で表される化合物が好ましい。



[式中、 $R^1$ は不飽和基を有する1価の有機基を示す。

$R^1$ 、 $X$ 、 $a$ は、前記 $R^1$ 、 $X$ 、 $a$ と同義である。]

【0060】上記一般式(11)で表される化合物としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン；3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリロイルオキシシラン等を挙げることができる。上記化合物のなかでは、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。上記化合物は1種または2種以上を組み合わせ用いることがで

14

いる。

【0061】上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する不飽和基含有単量体は、重合体(B)の合成に用いられる全単量体100質量部中、0.01～20質量部とすることが好ましい。

【0062】上記(ii)の方法において用いられる、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤としては、例えば、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基を有するメルカプトゲン化合物や、 $(CH_3O)_3Si-S-S-Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_3Si-(CH_2)_2-S-S-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$ 等のジスルフィド結合含有化合物が挙げられる。

【0063】上記(iii)の方法においては、例えば、上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するアゾ化合物を開始剤として用いることができ、上記(iv)の方法においては、例えば、イソシアネート基を有する重合体(B)と上記一般式(5)で表される化合物とを反応させることができる。

【0064】以上説明した重合体(B)の分子量は特に制限されないが、 $M_n$ として、500～100000であることが好ましく、2000～13000であることがより好ましい。重合体(B)の $M_n$ が100000を超す場合は、作業性が悪くなる傾向にあり、 $M_n$ が500未満である場合は、耐候性が不十分となる傾向にある。

【0065】重合体(B)が一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(A)における反応性ケイ素基との間に硬化時に結合が生じることから、硬化後の硬化性組成物の強度や耐候性等を向上させることが可能になる。また、反応性ケイ素基を有する連鎖移動剤を用いる(ii)の方法や、反応性ケイ素基を有する開始剤を用いる(iii)の方法により、反応性ケイ素基を分子末端に有した重合体

(B)を得ることができるため、硬化後の硬化性組成物の伸び特性を特に向上させることが可能になる。

【0066】次に、本発明の硬化性組成物における、有機樹脂微小中空体(C)に関して説明する。本発明における有機樹脂微小中空体(C)とは、殻壁が有機樹脂により構成された平均粒径が1mm以下の球状中空体をいう。有機樹脂微小中空体(C)の平均粒径は、1～500μmが好ましく、1～250μmがより好ましく、5～100μmがさらに好ましい。なお、有機樹脂微小中空体(C)の殻壁内部には低沸点炭化水素等の低分子化合物や発泡剤等が存在していてもよく、この場合においては加熱等により有機樹脂微小中空体(C)が膨張し平

15

均粒径が増大することがあるが、上記の平均粒径は膨張前の平均粒径を意味する。

【0067】本発明において使用可能な有機樹脂微小中空体（以下、微小中空体を「バルーン」という。）は、熱硬化性樹脂バルーンと熱可塑性樹脂バルーンに大別することができる。熱硬化性樹脂バルーンとしてはフェノール樹脂バルーン、エポキシ樹脂バルーン、尿素樹脂バルーンが挙げられ、熱可塑性樹脂バルーンとしてはポリ塩化ビニリデン系樹脂バルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系樹脂バルーンが挙げられる。

【0068】本発明においては、また、上記熱可塑性樹脂バルーンの表面を熱硬化性樹脂で被覆したバルーンや、架橋した熱可塑性樹脂バルーンも使用することができる。さらには、上記熱可塑性樹脂バルーンの表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の無機粉体でコーティングしたバルーンも使用可能である。

【0069】フェノール樹脂バルーンとしては、例えば、UNION CARBIDE社より提供されるPHENOLIC MICROBALLOONSが使用できる。また、エポキシ樹脂バルーンとしては、EMERSON & CUMING社より提供される ECCOSPHERES EP が、尿素樹脂バルーンとしては、EMERSON & CUMING社より提供される ECCOSPHERES VF-0 が使用可能である。

【0070】ポリ塩化ビニリデン系樹脂バルーンとしては、DOW CHEMICAL社より提供されるSARAN MICROSPHERE S、日本フィライトより提供されるエクспанセル、松本油脂製薬社より提供されるマツモトマイクロスフェアを使用することができる。また、ポリスチレンバルーンとしては、ARCO POLYMERS社より提供されるDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF社より提供されるEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADSが使用可能である。さらに、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンとしては、日本合成ゴム社より提供されるSX863 (P)を使用することができ、熱可塑性樹脂バルーンの表面を炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の無機粉体でコーティングしたバルーンとしては、松本油脂製薬社より提供されるマツモトマイクロスフェアMFLシリーズを使用することができる。

【0071】本発明においては、有機樹脂微小中空体(C)としてポリ塩化ビニリデン系樹脂バルーンを用いることが好ましい。ここでポリ塩化ビニリデン系樹脂バルーンとは、殻壁がポリ塩化ビニリデン系樹脂からなるバルーン（サランバルーンと称される場合がある。）をいい、ポリ塩化ビニリデン系樹脂とは、塩化ビニリデンの単独重合物、塩化ビニリデンの共重合物またはこれらの混合物をいう。塩化ビニリデンの共重合物を構成する塩化ビニリデン以外の単量体としては、例えば、塩化ビニル、アクリロニトリル、一般式(9)で表される(メ

(9)

特開2002-155201

16

タ) アクリル酸アルキルエステル単量体、一般式(10)で表される化合物等を用いることができる。

【0072】本発明の硬化性組成物は、以上説明したオキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)と有機樹脂微小中空体(C)を含むものであり、これらの組成比は特に制限されないが、本発明においては、オキシアルキレン重合体(A) 100質量部に対し、重合体(B)は1~300質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましく、1~50質量部であることが特に好ましい。また、有機樹脂微小中空体(C)は、オキシアルキレン重合体(A)と重合体(B)の合計100質量部に対して0.01~20質量部であることが好ましく、0.05~10質量部であることがより好ましく、0.1~5質量部であることが特に好ましい。

【0073】本発明の硬化性組成物は、例えば、上述の方法によりオキシアルキレン重合体(A)を合成した後、このオキシアルキレン重合体(A)とは別に上述の方法により重合体(B)を合成し、これらと有機樹脂微小中空体(C)とを混合することにより得ることができる。また、オキシアルキレン重合体(A)を合成した後、この重合体の存在下で重合体(B)を合成し、これに有機樹脂微小中空体(C)を加えて混合することによっても得ることができる。後者の場合において、重合体(B)の合成を、オキシアルキレン重合体(A)および有機樹脂微小中空体(C)の存在下で行ってもよい。また、合成や混合の際には有機溶剤を用いることができ、合成または混合後、必要によりこの有機溶剤を除去することが可能である。

【0074】本発明の硬化性組成物は、オキシアルキレン重合体(A)、重合体(B)および有機樹脂微小中空体(C)の他にも、充填剤、硬化促進剤、接着性付与剤、脱水剤、チキン性付与剤、溶剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤成分を含んでいてもよい。このような添加剤成分を含む硬化性組成物を調整する方法は特に制限されず、硬化性組成物の製造途中または製造後の適当な時期に、添加剤成分を一度に、または何回かに分けて添加すればよい。以下、これらの添加剤成分について説明する。

【0075】まず、本発明の硬化性組成物に用いることのできる充填剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に対して充填剤を添加することができる。充填剤としては、平均粒径1~20 $\mu$ mの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 $\mu$ mの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム；フュームドシリカ；沈降性シリカ；表面シリコーン処理シリカ微粉体；無水ケイ酸；含水ケイ酸；カーボンブラック；炭酸マグネシウム；ケイソウ土；焼成クレー；クレー；タルク；酸化チタン；ベ

17

ントナイト；酸化第二鉄；酸化亜鉛；活性亜鉛華；樹脂ビーズ、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤；ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤が挙げられる。

【0076】これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中では炭酸カルシウムを用いることが好ましく、重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムを併用することが特に好ましい。中空体を用いることにより硬化性組成物およびその硬化物を軽量化することができる。また、中空体を用いることにより、組成物の糸引き性を改善して作業性を向上させることができる。中空体は単独で用いてもよいが、炭酸カルシウム等のその他の充填剤と組み合わせて用いてもよい。本発明における充填剤の使用量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~1000質量部が好ましく、50~250質量部がより好ましい。

【0077】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる硬化促進剤について説明する。本発明におけるオキシアルキレン重合体(A)に含有される反応性ケイ素基の架橋反応は、反応を促進する化合物が存在しなくとも進行するが、反応性ケイ素基が、例えば、アルコキシシリル基の場合、実用上十分な硬化速度を発現させるためには硬化促進剤を使用することが好ましい。

【0078】硬化促進剤としては、2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ等の2価スズ化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等のスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィド等の4価スズ化合物が挙げられる。

【0079】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシド等が挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジオクチルやフタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合、エステル化合物としてはフタル酸エステル以外の脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル、テトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物なども使用できる。ま

(10)

特開2002-155201

18

た、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。

【0080】また、スズ化合物以外に使用できる硬化触媒としては、有機カルボン酸ビスマス塩など2価ビスマス化合物；リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ジ-2-エチルヘキシル等の酸性化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチル-オクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤等のアミン化合物が挙げられる。2価スズ化合物や2価ビスマス化合物は、1級アミン化合物と併用すると硬化促進効果が向上するので、併用することが好ましい。上記の硬化促進剤は1種または2種以上を組み合わせて使用することも可能である。硬化促進剤を使用する場合の硬化促進剤の添加量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~10質量部とすることが好ましい。

【0081】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる接着性付与剤について説明する。本発明において、接着性を改良する目的で硬化性組成物に接着性付与剤を添加してもよい。接着性付与剤としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、メルカプト基含有シラン、エポキシ基含有シラン、カルボキシ基含有シラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

【0082】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとしては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0083】メルカプト基含有シランとしては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピル

50

(11)

特開2002-155201

19

メチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シランとしては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カルボキシル基含有シランとしては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0084】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シランとエポキシ基含有シランとの反応物、アミノ基含有シランと(メタ)アクリロイルオキシ基含有シランとの反応物、エポキシ基含有シランとメルカプト基含有シランの反応物、メルカプト基含有シラン同士の反応物等が挙げられる。これらの反応物はシランカップリング剤を混合し室温〜150℃の温度範囲で1〜8時間攪拌することによって容易に得ることができる。上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。シランカップリング剤の使用量はオキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0〜10質量部が好ましい。

【0085】本発明においては、接着性付与剤としてエポキシ樹脂を添加することもできる。本発明の硬化性組成物に添加することのできるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブROMOビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等のエポキシ樹脂、エポキシ基を含有するビニル系重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂を添加する場合の使用量はオキシアルキレン重合体(A)100質量部に対して0〜100質量部が好ましい。

【0086】また本発明の硬化性組成物に上記のような

20

エポキシ樹脂を添加する場合は、エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)をさらに添加することもできる。このような硬化剤としては、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミンまたはそれらの塩またはケチミン化合物等のブロックドアミン; ポリアミド樹脂; イミダゾール化合物; ジンアンジアミド; 三フッ化ホウ素錯化合物; 無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物; フェノキシ樹脂; カルボン酸; アルコール; エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等); 末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体; ケチミン化合物等が挙げられる。エポキシ樹脂硬化剤を使用する場合の使用量はエポキシ樹脂100質量部に対して0.1〜300質量部が好ましい。

【0087】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる脱水剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物の貯蔵安定性を改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加することできる。このような脱水剤としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル; オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル; メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物; 加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。なかでも、価格および効果の点から、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランが特に好ましい。本発明の硬化性組成物に硬化触媒等を添加して防湿容器に充填して用いる一液配合においては、このような脱水剤は特に有効である。本発明における脱水剤の使用量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.1〜30質量部とすることが好ましい。

【0088】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできるチキソ性付与剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物にチキソ性付与剤を添加することができる。チキソ性付与剤の添加により硬化性組成物の垂れ性が改善される。チキソ性付与剤としては、水添ひまし油、脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、有機酸処理炭酸カルシウ

(12)

特開2002-155201

21

ム等が挙げられる。チキン性付与剤は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して0.5~10質量部添加することが好ましい。

【0089】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる溶剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。かかる溶剤としては脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテルが挙げられる。アルコールを添加することにより、本発明の硬化性組成物の保存安定性が向上する。したがって、硬化性組成物を長期保存する場合等は、アルコールを添加することが好ましい。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等の炭素数1~10のアルキルアルコールが挙げられる。溶剤は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体

(B)の合計100質量部に対して0.1~500質量部添加することが好ましい。

【0090】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる可塑剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のアルコールエステル；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油、4, 5-エポキシシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル等のポリエステル系可塑剤；ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテル；ポリオキシプロピレングリコールの水酸基をアルキルエーテルで封止したようなポリエーテル誘導体；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマーが挙げられる。

【0091】上記フタル酸エステル等の比較的低分子の可塑剤は可塑化効果が大きく、組成物の低粘度化に効果があることから最も一般的に用いられる反面、これらの低分子の可塑剤を使用した硬化性組成物の硬化物においては、可塑剤の表面への移行性が高いことから、接着剤として使用する場合は接着性低下が問題となる場合があり、また硬化物表面や硬化物周辺の被着体の汚染を生じたり、硬化物そのものの耐候性にも悪影響を及ぼす場合

22

がある。したがって、このような低分子の可塑剤を用いる場合は、硬化性組成物との相溶性等を考慮して含有量を適宜調整することが好ましい。

【0092】本発明においては、上記に例示した可塑剤のうちMnが1000以上のいわゆる高分子可塑剤を用いることが好ましい。この場合において、高分子可塑剤のみを用いても、高分子可塑剤と低分子の可塑剤とを併用してもよい。高分子可塑剤を用いることにより、硬化物の表面の汚染性や周辺汚染性の低減、硬化物上の塗料の乾燥性の向上、塗料表面の汚染性の低減などの効果が得られ、耐候性の向上にも寄与する。また、4, 5-エポキシシクロヘキサノ-1, 2-ジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のエポキシ可塑剤を、硬化促進剤として特に2価スズカルボン酸塩と1級アミンとを組み合わせ使用した場合には、一定条件下に圧縮状態で固定した後、固定を解除したときの戻り割合(圧縮還元率)が大きい硬化物が得られるという効果がある。上記の可塑剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明における可塑剤の使用量は、オキシアルキレン重合体(A)および重合体(B)の合計100質量部に対して1~100質量部が好ましい。

【0093】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる老化防止剤について説明する。本発明においては、硬化性組成物に老化防止剤を添加することができる。老化防止剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の化合物が使用可能である。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のうち2以上を組み合わせ使用することが好ましい。このような使用方法により、それぞれの特徴を生かして全体として老化防止効果を向上させることができる。具体的には、3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、ならびにホスファイト系酸化防止剤から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は、それぞれ、オキシアルキレン重合体(A)及び重合体(B)の合計100質量部に対してそれぞれ0.1~10質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では老化防止効果が充分に発現せず、10質量部を越える場合は経済的に不利である。

【0094】次に、本発明の硬化性組成物に用いることのできる上記以外の添加剤成分について説明する。本発明においては、硬化性組成物に空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加することが可能である。これらの化合物を添加することにより、耐候性や砂埃の付着が改善される。これらの化合物は、単独で用いてもよいが併用することがより好ましい。空気酸化硬化性化合物を添

(13)

23

加する場合、その使用量はオキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計100質量部に対して0.1~50質量部、光硬化性化合物を添加する場合には、その使用量はオキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計100質量部に対して0.1~50質量部とすることが好ましい。

【0095】空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等の乾性油、乾性油を変性して得られるアルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらにはこれらの重合体や共重合体の変性物（マレイン化変性、ポイル油変性等）、空気硬化性ポリエステル化合物等が挙げられる。

【0096】光硬化性化合物としては多官能（メタ）アクリレートが挙げられ、多官能（メタ）アクリレートとしてはテトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のような多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルを例示することができる。なお、この光硬化性化合物は単量体であり、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) とは区別されるものである。

【0097】また、本発明においては、硬化性組成物に加水分解によってトリメチルシラノールを発生する化合物をモジュラス調整剤として添加することもできる。このような化合物を添加することにより、特に2価スズ化合物と1級アミン化合物を硬化促進剤とした場合の硬化物のモジュラスが低減され、かつ表面のべたつきも低減される。トリメチルシラノールを発生する化合物としては、脂肪族アルコール、フェノール等のトリメチルシリルエーテル等が使用でき、アルコールの酸性が強いほど硬化を速くする効果がある。アルコールの種類を任意に変えることで、硬化性の調整も可能であり、その目的のため複数のアルコールのトリメチルシリルエーテルを同時に使用することもできる。また、ヘキサメチルジシラザン等も使用できる。トリメチルシラノールを発生する化合物を使用する場合の使用量は、オキシアルキレン重合体 (A) および重合体 (B) の合計100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。

【0098】上記の化合物の他、硬化性組成物に、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を添加することができる。顔料を添加することにより硬化性組成物は着色するが、それ以外にも耐候性の向上という効果も期待できる。

【0099】また、特にシーラントとしての意匠性を持たせる目的で、硬化性組成物に対して、その組成物の色と異なる色の微小体を添加することで、花崗岩や御影石のような表面外観を持たせることもできる。さらに、難

特開2002-155201

24

燃剤、防かび剤、および塗料用途に使用されている艶消し剤等を添加することも可能である。

【0100】以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体 (A) と、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B) と、有機樹脂微小中空体 (C) とを必須成分として含むことを特徴としている。

【0101】微小中空体は非常に小さい比重を有しているため、これを含有させることにより組成物の軽量化が可能になることが想定されるが、オキシアルキレン重合体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体とを基本組成とする硬化性組成物との組み合わせにおいては、微小中空体として有機樹脂微小中空体を用いたときに特に軽量化の度合いを向上させることが可能となる。すなわち、微小中空体として、有機樹脂から構成されない微小中空体（例えば、特開平5-86325号公報の実施例に開示されたガラスバルーン）を用いた場合は、含有量を増加させても軽量化の程度が不十分になるのに対して、有機樹脂からなる微小中空体を用いた場合は、比較的少ない添加量でも軽量化の程度が高くなる。かかる現象が生じる理由は必ずしも明らかではないが、有機樹脂から構成されない微小中空体は殻壁の脆性が高く混練途中に殻壁の破壊が生じることが考えられ、これにより軽量化が不十分となることが想定される。

【0102】本発明の硬化性組成物における有機樹脂微小中空体は、上述のように軽量化の向上を可能にするばかりでなく、ガラスバルーン等の微小中空体を用いた場合には達成困難な、糸引き防止およびスランプ低減をも可能にする。かかる現象が生じる理由も必ずしも明らかではないが、有機樹脂微小中空体は、ガラスバルーン等の微小中空体に比べて、オキシアルキレン重合体および/または（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体に対して親和性が高く、より強い相互作用を及ぼしていることが想定される。

【0103】したがって、本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤等として好適に適用可能であり、屋外で長期間風雨や太陽光等に晒されるような用途であっても問題なく使用することができる。また、軽量化の度合いが高いために本発明の硬化性組成物を適用した対象物の軽量化を図ることができるとともに、コストダウンにも貢献する。

【0104】上記のような用途に用いる場合、本発明の硬化性組成物は1液配合または2液配合にすることができる。1液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体および硬化促進剤を同一の配合中に含む1成分形で、湿分を遮断した状態で保管され、使用時には空気中の水分と反応して表面から硬化する湿気硬化タイプの配合である。一方、2液配合とは、硬化型オキシアルキレン重合体を主成分とする主剤と、硬化促進剤を主成分とする硬

(14)

特開2002-155201

25

化剤の2成分形で、使用時にはこれらを混練することで反応して硬化する反応硬化タイプの配合である。

【0105】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例、実施例および比較例において、部とは質量部を意味する。MnおよびMw/Mnは上述のとおりGPCにより求められたものである。

【0106】（製造例1-1）プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた、水酸基価換算分子量が17000でMw/Mnが1.3のポリオキシプロピレングリコールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレンの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリオキシプロピレンを得た。この反応物に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン（以下、「P1」という。）を得た。得られたP1のMnは20000でありMw/Mnは1.35であった。

【0107】（製造例1-2）攪拌機付きの反応器にキシレン40gを入れ、110℃に保ちながら、これに、メタクリル酸メチル3.3g、アクリル酸ブチル16.7g、メタクリル酸オクタデシル11.0g、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.6g、ステレン6.8g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.64gの混合物にV-59（和光純薬社製、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル））0.4gを溶解した溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら3時間かけて滴下した。滴下終了後さらにV-59を0.3g溶解したキシレン溶液を30分かけて滴下した後、同温度で3時間加熱攪拌した。得られた共重合体の

26

キシレン溶液にP1を120gを加え、30分間攪拌混合した後、100℃減圧下でキシレンを留去して重合体（以下、「Pa」という。）を得た。

【0108】（実施例1）以下の表1に示す原料および組成（質量比）で、実施例1の硬化性組成物を作製した。すなわち、100部のPaに対し、充填剤として脂肪酸処理膠質炭酸カルシウム（白石工業社製、白艶化CCR）75部および重質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、ホワイトンSB）75部、可塑剤としてフタル酸ジ-2-エチルヘキシル40部、チキソ性付与剤としてデイスパロン#6500（楠本工業社製）3部、紫外線吸収剤としてチズビン327（チバスペシャルティールケミカルズ社製）1部、光安定剤としてアデカスタブLA62（旭電化工業社製）1部、および酸化防止剤としてイルガノックス1010（チバスペシャルティールケミカルズ社製）1部を添加して均一に混合した。これを、さらに三本ペイントロールにて室温で充分混練混合した後、有機樹脂微小中空体としてエクспанセル551DE（日本ファイライト社製）0.6部、接着性付与剤としてN-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン1.5部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン3部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート1部を添加し、充分混練して硬化性組成物を得た。なお、表1において硬化性組成物の原料に略称等を用いたものには\*および数字を付し、その詳細を表3に示した。

【0109】（比較例1）有機樹脂微小中空体0.6部に代えて、ガラスパール（東海工業社製、セルスターZ-36）5部を用いた他は、実施例1と同様にして硬化性組成物を作製した。なお、表1に原料および組成（質量比）を示した。

（比較例2）有機樹脂微小中空体を用いなかった他は、実施例1と同様にして硬化性組成物を作製した。なお、表1に原料および組成（質量比）を示した。

【0110】

【表1】



(15)

特開2002-155201

27			28		
配合	重合体	P <sub>a</sub>	実施例	比較例	
			1	1	2
充填剤		白炭化CCR <sup>1)</sup>	100	100	100
		ホフイトンSB <sup>2)</sup>	75	75	75
可塑剤		DOP <sup>3)</sup>	40	40	40
チキソ性付与剤		デイスパロン#6500 <sup>4)</sup>	3	3	3
紫外線吸収剤		チメピン327 <sup>5)</sup>	1	1	1
光安定剤		アデカスタブLA62 <sup>6)</sup>	1	1	1
酸化防止剤		イルガノックス1010 <sup>7)</sup>	1	1	1
接着性付与剤		シラン化合物 <sup>8)</sup>	1.5	1.5	1.5
脱水剤		VTMS <sup>9)</sup>	3	3	3
硬化触媒		DBTDLA <sup>10)</sup>	1	1	1
有機樹脂微小中空体		エクソセル551DE <sup>11)</sup>	0.6	—	—
ガラスバルーン		セルスターZ-36 <sup>12)</sup>	—	5	—

【0111】実施例1、比較例1～2の組成物を、厚さ5mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で60%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ5mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、1000時間後、1500時間後および1800時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価の基準は、○：白化やクラックが認められない、△：若干白化やクラックが認められる、×：はっきりとした白化やクラックが認められる、とした。

【0112】次に、実施例1、比較例1～2の組成物を、厚さ0.2mmとなるように1mm厚のアルミニウム板上に塗布し、20℃で60%の湿度下に7日間養生して、前記アルミニウム板上で厚さ0.2mmの硬化物を形成させ、これを試験体とした。この試験体を、スガ試験機株式会社製サンシャインスーパーロングライフウェザーメーターにて曝露試験を行い、300時間後、600時間後および900時間後の試験体の表面状態を観察した。なお、評価の基準は上記と同様とした。

【0113】また、実施例1、比較例1～2の組成物を、未硬化の状態でヘラでならした際のヘラ切れ性を観察し、施工性を評価した。評価の基準は、○：糸引きなし、×：糸引きあり、とした。さらに、未硬化の状態の実施例1、比較例1～2の組成物を用いて、JIS A 1439に準拠して、縦型試験体により50℃における

スランプ (mm) を評価した。また、実施例1、比較例1～2の組成物 (硬化後) の比重をJIS K7112のA法に準拠して測定した。

【0114】上記試験の結果を以下の表2にまとめて示す。表2に示す結果から明らかなように、実施例1、比較例1～2で得られた組成物は、膜厚が厚い場合 (膜厚：5mm)、膜厚が薄い場合 (膜厚：0.2mm) のいずれにおいても、良好な耐候性を示した。しかしながら、比較例1および2の硬化性組成物は、施工性の評価試験で糸引きが見られたのに対して、実施例1の硬化性組成物は糸引きが認められなかった。

【0115】さらに、比較例1および2の硬化性組成物は、スランプ試験において垂れが生じたのに対して、実施例1の硬化性組成物においては垂れが観察されなかった。また、実施例1の硬化性組成物においては、微小中空体 (有機樹脂微小中空体) の使用量がPa100部に対して0.6部であるにもかかわらず、微小中空体未添加の硬化性組成物 (比較例2) の比重よりも14.8%も低い比重を示したが、比較例1の硬化性組成物は、微小中空体としてガラスバルーンをPa100部に対して5部用いたにもかかわらず、中空体未添加の硬化性組成物 (比較例2) からの比重の低減率は5.6%にとどまった。

【0116】

【表2】



(16)

特開2002-155201

29

30

		実施例	比較例	
		1	1	2
試験の結果	耐熱性(5mm厚) 1000時間	○	○	○
	1500時間	○	○	○
	1800時間	○	○	○
耐熱性(0.2mm厚)	300時間	○	○	○
	600時間	○	○	○
	800時間	○	○	○
施工性(へら切れ性)		○	×	×
スランプ(mm)		0	2	5
硬化物の比重		1.21	1.34	1.42

【0117】

\* \* 【表3】

番号	化学種
*1	脂肪酸処理層質炭酸カルシウム(白石工業社製)
*2	重質炭酸カルシウム(白石カルシウム社製)
*3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
*4	脂肪酸アミド(楠本化成社製)
*5	ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(カネガハキヤ株式会社製)
*6	ヒンダードアミン系光安定剤(旭電化工業社製)
*7	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(カネガハキヤ株式会社製)
*8	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
*9	ビニルトリメトキシシラン
*10	ジブチルスズビスアセチルアセトナート
*11	ポリ塩化ビニリデン系樹脂バルーン(日本フイルム社製、真比重:0.038)
*12	ガラスバルーン(東海工業社製、真比重:0.21)

【0118】

※く、硬化後の長期間に亘る耐候性も優れており、さらには、軽量化の度合いも十分に高い硬化性組成物を提供することが可能になる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、使用時に糸引きが発生せず、未硬化時のスランプが小さく

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA04 AA39 AB15 AC05  
 4J002 BC033 BC073 BD103 BE023  
 BG01X BG04X BG05X BG063  
 BG07X CC033 CC153 CD003  
 CH05W FA103 GJ01 GJ02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-155201

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08L 27/08

C08L 33/06

C09K 3/10

(21)Application number : 2000-353206

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.2000

(72)Inventor : WATABE TAKASHI  
KASHIWAME KIYOTERU

## (54) CURABLE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition not causing stringiness in use, having a small slump in an uncured state, excellent weather resistance for a long period of time after curing and a sufficiently high degree of lightening.

SOLUTION: This curable composition is characterized by comprising an oxyalkylene polymer containing a reactive silicon group represented by general formula (1)  $-\text{SiXaR1}(3-a)\dots(1)$  [R1 is a monofunctional organic group; X is a hydroxy group or a hydrolyzable group; a is 1-3] and a polymer containing a (meth)acrylic acid alkyl ester monomer unit and minute hollow bodies of organic resin.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An oxyalkylene polymer (A) which has a reactive silicon group expressed with a following general formula (1), and  $-SiX_nR^{(3-a)}_1 - (1)$

A univalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may have a substituent, and X show a hydroxyl group or a hydrolytic basis among [type, and, as for  $R^1$ , a shows an integer of 1-3, respectively. However, when  $R^1$  may be the same respectively or it may differ, when two or more  $R^1$  exists, and two or more X exists, X may be the same respectively or may differ. ]

A hardenability constituent comprising

(Meta) A polymer (B) including an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit

An organic resin minute hollow body (C).

[Claim 2]The hardenability constituent according to claim 1, wherein said oxyalkylene polymers (A) are 6000 or more number average molecular weights and a 1.7 or less molecular weight distribution (Mw/Mn) oxyalkylene polymer.

[Claim 3]The hardenability constituent according to claim 1 or 2 being a polymer characterized by comprising the following.

A carbon number of an alkyl group of said polymer (B) is an acrylic-acid-alkyl-ester (meta)

monomeric unit of 1-8 as an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit.

An acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta).

[Claim 4]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 3 said polymer's (B's)'s being a polymer including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, and being a polymer which has a reactive silicon group expressed with the above-mentioned general formula (1).

[Claim 5]The hardenability constituent according to any one of claims 1 to 4, wherein said organic resin minute hollow body (C) is a polyvinylidene chloride system resin minute hollow body.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INP11 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a hygroscopic-surface-moisture hardening type hardenability constituent suitable as the main ingredients, such as sealant and adhesives, in more detail about a hardenability constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art]The oxyalkylene polymer which has reactive silicon groups, such as alkoxy silyl groups, (it is hereafter called a "hardened type oxyalkylene polymer"). It can harden also at a room temperature with the hygroscopic surface moisture in the air, and since the hardened material which has rubber elasticity is obtained and after hardening is excellent also in the adhesive property over various adherends, it is widely used as sealant, adhesives, base resin of the constituent for covering / seal, etc.

[0003]However, when such a hygroscopic-surface-moisture hardening type oxyalkylene polymer is applied, for example to sealant, under the exposure condition in the outdoors, a white bluish mark and a crack may arise on the hardened material surface, and improvement in weatherability is called for.

[0004]As a method of raising the weatherability of a hardened type oxyalkylene polymer, For example, the method indicated by JP.59-78223A, JP.59-122541A, JP.60-31556A, JP.63-112642A, JP.6-172631A, etc. is known. According to these gazettes, it is supposed by making a hardened type oxyalkylene polymer contain the acrylic-acid-alkyl-ester system polymer which has a reactive silicon group (meta) that improvement in weatherability can be aimed at.

[0005]To the hardened type oxyalkylene polymer containing the acrylic-acid-alkyl-ester system polymer which has a reactive silicon group (meta). The presentation which furthermore added bulking agents, such as glass balloons, is indicated by JP.5-86325A as an example, and is indicated [ that a weight saving, saving resources, rust prevention vibration proof, etc. are realizable and ] by using the presentation concerned as a coating agent for vehicles.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when it used for the use of sealant, adhesives, etc. in addition to the presentation of an indication being still insufficient for JP.5-86325A in the point of a weight saving, there was a problem that it was [ that it is easy to produce a cobwebbing at the time of use ] inferior to workability. When it was especially used for a joint part as sealant, there was a problem that a slump (lappet) was large.

[0007]This invention is made in view of the problem of the above-mentioned conventional technology, and is a thing.

\*\* does not occur, but the slump of the purpose at the time of un-hardening is small, is excellent also in the weatherability over the long period of time after hardening, and it is that the degree of a weight saving also provides a hardenability constituent high enough further.

[0008]

[Means for Solving the Problem]By using an organic resin minute hollow body as a bulking agent added to a hardened type oxyalkylene polymer containing an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) system polymer as a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should attain the above-mentioned purpose, It found out that cobwebbing prevention which was not able to be attained, reduction of a slump, weatherability, and all the four characteristics of a weight saving could

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_eje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15

be attained in a presentation of an indication in the above-mentioned gazette, and this invention was completed.

[0009]Namely, an oxyalkylene polymer (A) in which a hardenability constituent of this invention has a reactive silicon group expressed with a following general formula (1) and  $-SiX_3R^1$  (3-a) - (1)

A univalent organic group of the carbon numbers 1-20 which may have a substituent, and X show a hydroxyl group or a hydrolytic basis among [type, and, as for  $R^1$ , a shows an integer of 1-3, respectively. However, when  $R^1$  may be the same respectively or it may differ, when two or more  $R^1$  exists, and two or more X exists, X may be the same respectively or may differ. A polymer (B) including] (meta) acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit and an organic resin minute hollow body (C) are included.

[0010]As for an oxyalkylene polymer (A) in this invention, it is preferred that they are 6000 or more number average molecular weights and a 1.7 or less molecular weight distribution (Mw/Mn) oxyalkylene polymer.

[0011]A polymer (B) in this invention as an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, It is preferred that a carbon number of an alkyl group is a polymer including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit of 1-8 and an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). As for a polymer (B), it is preferred that it is a polymer including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, and is a polymer which has a reactive silicon group expressed with the above-mentioned general formula (1). As for an organic resin minute hollow body (C) in this invention, it is preferred that it is a polyvinylidene chloride system resin minute hollow body.

[0012]

[Embodiment of the Invention]First, the oxyalkylene polymer (A) in this invention is explained. The oxyalkylene polymer (A) in this invention is an oxyalkylene polymer which has the reactive silicon group provided with the hydroxyl group or the hydrolytic basis. As the hydrolytic basis concerned, for example, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an alkenyloxy group, an amino group, a KETOKISHI mate group, an aminoxy group, a carbamoyl group, and a sulfinyl group can be mentioned, and an alkoxy group is especially preferred.

[0013]As the above-mentioned alkoxy group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-6 is preferred. It is more preferred that it is 1-4, as such a basis, a methoxy group, an ethoxy basis, a propoxy group, and a butoxy group are mentioned, and the carbon number of an alkoxy group has especially a preferred methoxy group.  $R^1$  is a univalent organic group of the carbon numbers 1-20, even if the organic group concerned has a substituent, it is not necessary to have it but, and it is preferred not to have a substituent. As for the carbon number of  $R^1$ , it is preferred that it is 1-16, and it is more preferred that it is 1-8.

[0014]When  $R^1$  is a univalent organic group which does not have a substituent, the organic group concerned may have straight chain shape and which a branched state and annular structure. As such an organic group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, and an aralkyl group are mentioned, for example. As an alkyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-4 is preferred, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl group are mentioned as such an alkyl group. When  $R^1$  is a univalent organic group which has a substituent, the kind in particular of the substituent concerned is not restricted.

[0015]In the reactive silicon group, when two or more basis or organic group  $R^1$  expressed with X exists, they may be the same respectively or may differ. From a viewpoint of promoting bridge construction of an oxyalkylene polymer, as for the number (a in a general formula (1)) of X, it is preferred that it is 2 or 3, and it is more preferred that it is 2. The basis which is not bulky as  $R^1$  is preferred, and a methoxy group is preferred as a hydrolytic basis. Therefore, especially in this invention, a methyl dimethoxy silyl group and a trimethoxysilyl group are preferred as a reactive silicon group.

[0016]The oxyalkylene polymer (A) in this invention has a reactive silicon group expressed with the general formula (1) explained above into the molecule of an oxyalkylene polymer. Here, neither the number of the reactive silicon groups per oxyalkylene polymer monad nor the binding site in particular of the reactive silicon group in an oxyalkylene polymer is restricted. That is, the oxyalkylene polymer

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_eje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_eje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i...) 2009/05/15

(A) should just have the above-mentioned reactive silicon group one or more per monad, and the existence part may be both an end of an oxyalkylene polymer, a side chain, an end and a side chain, and \*\*\*\*\*.

[0017]The oxyalkylene polymer which has a reactive silicon group should just be a polymer which has oxyalkylene as a repeating unit, and oxyalkylene may consist only of one sort and may consist of two or more sorts. Especially when a repeating unit consists of two or more sorts of oxyalkylene. Even if each oxyalkylene connects at random and forms the random polymer of oxyalkylene, oxyalkylene of an identical kind may collect and connect with block like shape, and may form the block copolymer. [0018]The oxyalkylene polymer may have chemical structure other than oxyalkylene as a repeating unit in the molecule. Since it is common to make cyclic ether react to an initiator (initiator), and to compound as for an oxyalkylene polymer so that it may mention later, it may have a functional group of initiator origin in the molecule. Since the hydroxyl group to contain may be made to react to other functional groups and polymers quantification may be carried out, the oxyalkylene polymer may have in the molecule combination (for example, urethane bond etc.) which a hydroxyl group and other functional groups reacted and produced, so that it may mention later.

[0019]As for the oxyalkylene polymer (A) in this invention, it is preferred that it is what is obtained by using as a raw material the oxyalkylene polymer which has a functional group, and making a part or all of the functional group, and the compound which has a reactive silicon group expressed with a general formula (1) react. As an oxyalkylene polymer which has a functional group for introducing a reactive silicon group, an oxyalkylene polymer with a hydroxyl group, an unsaturation group, and an isocyanate group as a functional group is mentioned.

[0020]In this invention, it is preferred to use the oxyalkylene polymer (henceforth a 'hydroxyl group end oxyalkylene polymer') which has a hydroxyl group at the end as an oxyalkylene polymer which has a functional group for introducing a reactive silicon group. A hydroxyl group end oxyalkylene polymer uses active hydrogen containing compounds, such as univalent, [polyhydric alcohol or univalent], or polyvalent carboxylic acid, as an initiator. Ring opening polymerization of the cyclic ether, such as ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide, 2,3-butylene oxide, and a tetrahydrofuran, can be carried out, and it can be obtained. In this case, alkaline metal catalysts, such as a potassium system compound and a caesium system compound, a composite metal cyanide as a complex catalyst, and a metalloporphyrin catalyst can be used as a polymerization catalyst.

[0021]It is preferred to use the multivalent active hydrogen containing compounds which have 2-8 active hydrogen as the above-mentioned initiator, and it is more preferred to use the multivalent active hydrogen containing compounds which have 2-6 active hydrogen. As for the number of active hydrogen, in this invention, since the hardenability constituent which is excellent in the pliability after hardening and an adhesive property is obtained, it is still more preferred that it is 2 or three pieces. As multivalent active hydrogen containing compounds, polyhydric alcohol is preferred.

[0022]When an alkaline metal catalyst is used as a polymerization catalyst of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer, Since the polymer of low molecular weight is obtained comparatively, terminal hydroxyl groups of the polymer concerned is made into sodium alcoholate etc., by making many halogenated compounds, such as a methylene chloride, react, it can quantify many and polymers quantification can be carried out (JP.62-240320,A). On the other hand, as a polymerization catalyst, when a composite metal cyanide complex catalyst is used, the polymer of the amount of polymers and narrow molecular weight distribution can obtain (JP.3-72527A).

[0023]As for the polymerization catalyst used in order to obtain a hydroxyl group end oxyalkylene polymer, in this invention, it is preferred that it is a composite metal cyanide complex catalyst. The complex which uses zinchexacyano cobaltate as the main ingredients as a composite metal cyanide complex is preferred.

[0024]As a hydroxyl group end oxyalkylene polymer, the polyoxypropylene polyol of 2 - 6 value is preferred, and polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol are especially preferred. Hydroxyl group end oxyalkylene polymers may be two or more sorts of mixtures in which a molecular weight differs from chemical structure, and adjustment of the physical properties after hardening and the adjustment of the hardening characteristic of them are attained by using such a mixture.

[0025]By using the hydroxyl group end oxyalkylene polymer explained above, the oxyalkylene polymer (A) which has a reactive silicon group by following (I) - the method of (IV) can be obtained, for example.

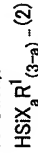
(I) A method to which the unsaturation group concerned and hydrosilyl compound are made to react after changing the terminal hydroxyl groups of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer into an unsaturation group.

(II) A method to which a hydroxyl group end oxyalkylene polymer and an isocyanate group content silicon compound are made to react.

(III) A method to which the isocyanate group concerned and an active hydrogen content silicon compound are made to react after changing the terminal hydroxyl groups of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer into an isocyanate group.

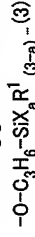
(VI) How to make a sulphydryl group content silicon compound react to the unsaturation group concerned after changing the terminal hydroxyl groups of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer into an unsaturation group.

[0026](I) In a method, make the compound which has a hydroxyl group, a reactant functional group, and an unsaturation group react to the terminal hydroxyl groups of the hydroxyl group end oxyalkylene polymer obtained by the above-mentioned method, and introduce an unsaturation group into the end of an oxyalkylene polymer first, for example. Subsequently, the reactive silicon group expressed with a general formula (1) can be introduced by, for example, making the hydrosilyl compound expressed with a following general formula (2) react to this polymer (hydrosilylation reaction).



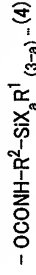
$\text{R}^1$ , X, and a are synonymous with said  $\text{R}^1$ , X, and a among [type. ]

[0027]As the above-mentioned unsaturation group, an alkenyl group, an acrylyl group, a methacryloyl group, etc. are mentioned. As a hydroxyl group and a reactant functional group, a halogen atom, a carboxyl group (or halo formyl group), an isocyanate group, etc. are mentioned, and when these functional groups react to terminal hydroxyl groups, an ether bond, an ester bond, and a urethane bond are formed, respectively. For example, when the hydrosilyl compound expressed with the above-mentioned general formula (2) is made to react after changing the terminal hydroxyl groups of an oxyalkylene polymer into an alkoxy group, terminal hydroxyl groups turns into a basis expressed with a following general formula (3).



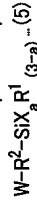
$\text{R}^1$ , X, and a are synonymous with said  $\text{R}^1$ , X, and a among [type. ]

[0028](II) In a method, for example by making a hydroxyl group end oxyalkylene polymer and an isocyanate group content silicon compound react. As shown in a following general formula (4), the reactive silicon group expressed with the end of an oxyalkylene polymer by a general formula (1) via a urethane bond can be introduced.

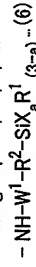


$\text{R}^2$  shows the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 among [type.  $\text{R}^1$ , X, and a are synonymous with said  $\text{R}^1$ , X, and a. ]

[0029](III) In a method, for example, make a hydroxyl group end oxyalkylene polymer and a polyisocyanate compound react on the conditions to which an isocyanate number of equivalent becomes larger than the number of hydroxyl equivalents, and change the terminal hydroxyl groups of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer into an isocyanate group first. Next, the reactive silicon group expressed with the end of an oxyalkylene polymer by a general formula (1) as shown in a following general formula (6) can be introduced by, for example, making the active hydrogen content silicon compound expressed with a following general formula (5) react to this polymer.



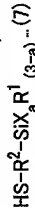
W shows among [type the active hydrogen containing group chosen from the group which consists of a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulphydryl group, the 1st class amino group, and the 2nd class amino group.  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^1$ , X, and a are synonymous with said  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^1$ , X, and a. ]



$\text{W}^1$  shows among [type the divalent basis chosen from the group which consists of  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COS}-$ ,  $-\text{CONH}-$ , and  $-\text{CONW}^2-$ . However,  $\text{W}^2$  shows a univalent organic group and  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^1$ , X, and its a

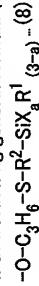
are synonymous with said  $R^2$ ,  $R^1$ ,  $X$ , and  $a$ .]

[0030][VI] Change the end of an oxyalkylene polymer into an unsaturation group first by the method of a statement in a method at the above-mentioned (I) using a hydroxyl group end oxyalkylene polymer, for example. Subsequently, the reactive silicon group expressed with the end of an oxyalkylene polymer by a general formula (1) can be introduced by making the sulfinyl group content silicon compound expressed with this polymer and a following general formula (7) react.



$R^2$ ,  $R^1$ ,  $X$ , and  $a$  are synonymous with said  $R^2$ ,  $R^1$ ,  $X$ , and  $a$  among [type.].

[0031][VII] In a method, when the sulfinyl group content silicon compound expressed with the above-mentioned general formula (7) is made to react after changing the terminal hydroxyl groups of an oxyalkylene polymer into an allyloxy group, terminal hydroxyl groups turns into a basis expressed with a following general formula (11).



$R^2$ ,  $R^1$ ,  $X$ , and  $a$  are synonymous with said  $R^2$ ,  $R^1$ ,  $X$ , and  $a$  among [type.].

[0032] The method of the above-mentioned (I) is the method of transforming the unsaturation group concerned, after using terminal hydroxyl groups of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer as an unsaturation group, but the following methods are possible for it as a modification mode of this method.

[0033] Namely, in the case where carry out ring opening polymerization of the cyclic ether, and a hydroxyl group end oxyalkylene polymer is obtained under existence of an initiator, As cyclic ether, by using together unsaturation group content monoepoxide, such as allyl glycidyl ether, glycidyl acrylate, and glycidyl methacrylate, An unsaturated bond can be introduced into the side chain of a hydroxyl group end oxyalkylene polymer (JP.3-79627A).

[0034] Since an oxyalkylene polymer with an unsaturation group is obtained by an end and the side chain by changing the terminal hydroxyl groups of this hydroxyl group end oxyalkylene polymer into an unsaturation group like the method of the above-mentioned (I). The unsaturation group in the polymer concerned can be changed by the same method as the above-mentioned (I), and the oxyalkylene polymer which has a reactive silicon group expressed with an end and a side chain by the above-mentioned general formula (1) can be obtained.

[0035] The method of further the following is also possible as a modification mode of the above-mentioned (I). Namely, by using a compound with an active hydrogen group like allyl alcohol, and an unsaturation group, for example as active hydrogen containing compounds which are the initiators in the case of obtaining an oxyalkylene polymer, The oxyalkylene polymer which has an unsaturation group and terminal hydroxyl groups, such as an allyl end polyoxypropylene monooar, can obtain. After changing the terminal hydroxyl groups of the polymer concerned into an unsaturation group by the same method as the above-mentioned (I) and using all the functional groups of an oxyalkylene polymer as an unsaturation group, by the still more nearly same method as the above-mentioned (I). The reactive silicon group expressed with the above-mentioned general formula (1) by the oxyalkylene polymer can be introduced.

[0036] The oxyalkylene polymer (A) explained above forms a hardenability constituent with a polymer (B) and organic resin minute hollow body (C) including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit. This hardenability constituent can be used as a raw material of sealant or elastic adhesives so that it may mention later. In such a use, in order to have to apply to adherend before a hardenability constituent hardens, moderate workability is required and it is preferred that the viscosity in a room temperature is low for that purpose. As for after hardening, it is preferred to have rupture stress moderate as sealant or elastic adhesives and the degree of breaking extension.

[0037] Therefore, as for the viscosity of the viewpoint of workability to an oxyalkylene polymer (A), in this invention, it is preferred in 25 \*\* that it is below 30 Pa and s. Although the minimum in particular of viscosity is not restricted, 1 or more Pa-s is preferred, and 5 or more Pa-s is more preferred. When the viscosity of an oxyalkylene polymer (A) exceeds 30 Pa-s, it is in the tendency for the workability of the hardenability constituent obtained to worsen.

[0038] As for an oxyalkylene polymer (A), in this invention, it is preferred that they are more than number average molecular weight (Mn) 6000 and a 1.7 or less (namely, 1.0-1.7) molecular weight distribution (Mw/Mn) oxyalkylene polymer. As for Mn of an oxyalkylene polymer (A), it is preferred

from the rupture stress of a hardened material, and a viewpoint of the degree of breaking extension that it is 6000-50000, and it is more preferred that it is 8000-30000. When using the hardenability constituent which viscosity becomes high, for example, is obtained when Mn exceeds 50000 as sealant or elastic adhesives, it is in the tendency for workability, such as extrusion nature, to fall. On the other hand, the hardenability of a constituent tends to be inferior when Mn is less than 6000.

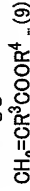
[0039] As for Mw/Mn of an oxyalkylene polymer (A), it is more preferred that it is 1.6 or less, and it is still more preferred that it is 1.5 or less. When Mw/Mn of an oxyalkylene polymer (A) exceeds 1.7, it is in the tendency for the cure rate of the hardenability constituent obtained to fall. This is based on as for an oxyalkylene polymer (A), a cure rate becoming slow when the molecular weight is small.

Namely, an average molecular weight is the same oxyalkylene polymer (A). When Mw/Mn compares 1.7 or less thing with the thing in which Mw/Mn exceeds 1.7, since that in which Mw/Mn exceeds 1.7 has large molecular weight distribution, there is much content of a low molecular weight constituent, therefore it is in the tendency for a cure rate to fall. The narrow oxyalkylene polymer (A) of the molecular weight distribution whose value of Mw/Mn is 1.7 or less can be obtained by, for example, using the composite metal cyanide complex mentioned above as a cyclic ether ring opening polymerization catalyst.

[0040] Mn in this invention means the number average molecular weight of the styrene conversion measured by gel permeation chromatography (GPC) with a tetrahydrofuran solvent, and means Mn before hardening about Mn of an oxyalkylene polymer (A). In this invention, Mw/Mn is the value which \*\* (ed) Mw (weight average molecular weight) of the styrene conversion measured by GPC with a tetrahydrofuran solvent from Mn (number average molecular weight) measured on the same conditions.

[0041] Next, a polymer (B) including the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit in the hardenability constituent of this invention is explained. With a polymer including the acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit in this invention (meta). (Meta) The polymer which has a repeating unit which consists of acrylic acid alkyl ester is meant, and the polymer concerned can be obtained by usually polymerizing the unsaturation group content monomer which uses an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer as an essential ingredient. In this invention, with an unsaturation group content monomer, it is a compound which has an unsaturated bond (preferably carbon-carbon double bond), the compound which can form a polymer is said, and acrylic acid alkyl ester (meta-) means acrylic acid alkyl ester or methacrylic acid alkyl ester.

[0042] The acrylic-acid-alkyl-ester monomer in this invention (meta) can be expressed with a following general formula (9).



As for  $R^3$ , a hydrogen atom or a methyl group, and  $R^4$  show an alkyl group among [type.].

[0043] Although  $R^4$  in a general formula (9) is an alkyl group, in this invention, a substituted alkyl group with which at least one of the hydrogen atoms of an alkyl group was replaced by hydrocarbon groups, such as cyclic hydrocarbon groups, shall also be included in an alkyl group like an aralkyl group and a cycloalkyl alkyl group. The carbon number in particular of an alkyl group is not restricted.

[0044] Even if the polymer (B) in this invention has a repeating unit which consists of one sort of acrylic-acid-alkyl-ester monomers (meta) which are expressed with the above-mentioned general formula (9), or two sorts or more, One sort of acrylic-acid-alkyl-ester monomers or two sorts or more (meta) which are expressed with the above-mentioned general formula (9), it may have a repeating unit which consists of one sort of unsaturation group content monomers other than the monomer concerned, or two sorts or more, and the kind or number of repeating units in a polymer (B) are not restricted in a limitation including the repeating unit which consists of an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer. As for the rate of the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer in a total monomer, it is preferred to exceed 50 mass %, and it is preferred. [ of more than 70 mass % ]

[0045] A polymer (B) in this invention as an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, it is preferred that the carbon number of an alkyl group is a polymer including the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit of 1-8 and the acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). That is, as for a polymer (B), it is preferred to have both the repeating unit which the carbon number of an alkyl group becomes from the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer of 1-8, and the repeating unit which consists of an acrylic-acid-alkyl-ester

monomer whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). (Meta) It is in the tendency whose characteristics, such as intensity after hardening of the hardenability constituent which the compatibility over the oxyalkylene polymer (A) of a polymer (B) improves, therefore is obtained, improve by using such a combination as an acrylic-acid-alkyl-ester monomer. As an acrylic-acid-alkyl-ester monomer whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). The acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer of 10-30 has a more preferred carbon number of an alkyl group, and the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer of 10-22 has a still more preferred carbon number of an alkyl group.

[0046]The carbon number of an alkyl group as an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer of 1-8. For example, methyl acrylate (meta), ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) hexyl, acrylic acid (meta) octyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), and acrylic acid (meta) benzyl are mentioned.

[0047]As an acrylic-acid-alkyl-ester monomer whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). For example, decyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) dodecyl, (Meta) Acrylic acid tetradecyl, acrylic acid (meta) hexadecyl, acrylic acid (meta) octadecyl, eicosanyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) docosa nil, and acrylic acid (meta) hexacosyl are mentioned.

[0048]In the case where the carbon number of an alkyl group uses together the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomer of 1-8, and the acrylic-acid-alkyl-ester monomer whose carbon number of an alkyl group is ten or more (meta). Although the ratio in particular is not restricted, as for the former/latter, it is preferred that it is 95 / 5 - 40/60 in a mass ratio, and it is more preferred that it is 95 / 5 - 40/60.

[0049]The polymer (B) in this invention may include unsaturation group content monomeric units other than the monomeric unit concerned other than an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit, as mentioned above (meta). (Meta) Although the compound expressed with the following general formulas (10) is mentioned as unsaturation group content monomers other than an acrylic-acid-alkyl-ester monomer, it is not limited to these.



R<sup>5</sup> shows the univalent organic group or hydrogen atom except an alkyl group among [type. R<sup>3</sup> is synonymous with said R<sup>3</sup>.]

[0050]The univalent organic group except the alkyl group in a general formula (10) means the univalent organic group except the alkyl group defined in a general formula (9). The univalent basis etc. which contain the alkyl group, the glycidyl group, and polyalkylene glycol which have substituents (for example, a halogen atom, a hydroxyl group, an isocyanate group, a phenoxy group, a furfuryl group, a reactive silicon group, etc.) other than a hydrocarbon group as such a univalent organic group are mentioned. As a compound expressed with a general formula (10), (Meta) Acrylic acid, Hydroxyethyl (Meta) Hydroxyalkyl, such as acrylate. (Meta) Acrylate; Isocyanateethyl. (Meta) Isocyanate alkyls, such as acrylate. (meta-) acrylate; -- phenoxy alkyl (meta-) acrylate [ such as 2-phenoxethyl (meta-) acrylate, j; -- furfuryl (hydrogenation) groups, such as furfuryl (meta-) acrylate and tetrahydrofurfuryl (meta-) acrylate. ] Have. (Meta) Acrylate; gamma-. (Methacryloxypropyl) Trimethoxysilane etc. (meta-) acryloxyalkyl alkoxysilane; -- glycidyl (meta-) acrylate; -- the acrylic ester (meta-) of polyalkylene oxide monoars, such as methoxy polyethylene-glycol (meta-) acrylate, etc. are mentioned.

[0051](Meta) As an acrylic-acid-alkyl-ester monomer and an unsaturation group content monomer which can be used together, a compound which was illustrated below besides what is expressed with the above-mentioned general formula (10) can be used. Namely, N-substitution or N,N-substitution (meta) acrylamide, such as N,N-dimethylacrylamide; Vinyl glycidyl ether, Unsaturation glycidyl ether, such as allyl glycidyl ether and methallyl glycidyl ether; Crotonic acid glycidyl. Monoalkyl monoglycidyl ester or diglycidyl ester of glycidyl ester; unsaturated dicarboxylic acid of unsaturation monocarboxylic acid, such as cinnamic acid glycidyl and vinylbenzoic acid glycidyl; Styrene, Styrene monomers, such as alpha-methylstyrene and chlorostyrene; Acrylonitrile, Cyano group content monomers, such as 2,4-dicyano butene-1; Vinyl acetate, Vinyl ester system monomers, such as vinyl propionate; diene system monomer; olefin; halogenation olefin; unsaturated ester; vinyl ether, such as butadiene, isoprene, and chloroprene, etc. can be used.

[0052]The manufacturing method in particular of the polymer (B) in this invention is not restricted.

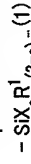
(Meta) It can polymerize by a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, etc., using the above-mentioned unsaturation group content monomer which uses an acrylic-acid-alkyl-ester monomer as an essential ingredient. In this invention, as for a polymer (B), polymerizing in a radical polymerization may be preferred, and the gestalt may be any of solution polymerization, an emulsion polymerization, suspension polymerization, and bulk polymerization.

[0053]When carrying out a radical polymerization, a radical polymerization initiator is usually added as a radical source of release to the above-mentioned unsaturation group content monomer. As a radical polymerization initiator which can be used in this invention, the polymerization initiator and metal compound catalyst of a peroxide system, azo, or a redox system are mentioned. As a radical polymerization initiator, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis 2-methylbutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), benzoyl peroxide, t-butyl peroxide, acetyl peroxide, diisopropyl peroxy dicarbonate, etc. can be illustrated. When activated with radiation or heat, a radical polymerization initiator is not necessarily required. It is preferred to perform the above-mentioned reaction at 20-200 °C (preferably 50-150 °C) for several hours - tens hours.

[0054]When compounding a polymer (B) by a radical polymerization in this invention, it is the purposes, such as molecular weight control, and a chain transfer agent may be added. As a chain transfer agent, alkyl mercaptan, such as n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, and n-butyl mercaptan, an alpha-methylstyrene dimer, etc. can be used.

[0055]A polymer (B) may polymerize under the nonexistence of the hardenability constituent ingredient of this inventions other than a polymer (B), or may polymerize under existence. When polymerizing under existence of hardenability constituent ingredients other than a polymer (B), polymerizing under existence of an oxyalkylene polymer (A), mixed time and effort can be saved and the dispersibility of the polymer (B) in an oxyalkylene polymer (A) can also be raised. It is also considered that a part of unsaturation group content monomer for polymers (B) carries out graft polymerization in the middle of a polymerization at an oxyalkylene polymer (A), in such a case, a graft polymerization thing functions as a compatibilizer and the dispersibility of a polymer (B) improves more.

[0056]In this invention, it is preferred that a polymer (B) is a polymer including the acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit mentioned above, and it is a polymer which has a reactive silicon group expressed with a following general formula (1).



R<sup>1</sup>, X, and a are synonymous with said R<sup>1</sup>, X, and a among [type. ]

[0057]When a polymer (B) has a reactive silicon group expressed with the above-mentioned general formula (1), in particular the number and the existence part of a reactive silicon group in the molecule of a polymer (B) are not restricted. The number of a reactive silicon group is just one or more, and the end or side chain of a polymer (B) molecule may be sufficient as an existence part, or they may be both an end and a side chain.

[0058]As a method of introducing the reactive silicon group expressed with the above-mentioned general formula (1), following (i) - the method of (iv) are mentioned to a polymer (B). The method of the following (i) - (iv) may be combined and may be performed.

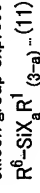
(i) How to use together the unsaturation group content monomer which has a reactive silicon group expressed with a general formula (1) in polymerizing an unsaturation group content monomer.

(ii) How to use the chain transfer agent which has a reactive silicon group expressed with a general formula (1) in polymerizing an unsaturation group content monomer.

(iii) How to use the initiator which has a reactive silicon group expressed with a general formula (1) in polymerizing an unsaturation group content monomer.

(iv) A method to which the compound which has a reactive silicon group which in polymerizing an unsaturation group content monomer uses together the unsaturation group content monomer which has a specific functional group, and is expressed with the specific functional group concerned, a reactant basis, and a general formula (1) is made to react.

[0059]The compound which is used in the method of the above-mentioned (i) and which is expressed with a following general formula (11) as an unsaturation group content monomer which has a reactive silicon group expressed with a general formula (1) is preferred.









bentonite; --- ferric oxide; --- zinc oxide; --- active white; --- resin beads and wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and the blacking wash farina --- it rubs and fibrous fillers, such as powder state bulking agent; glass fibers, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene fiber, are mentioned.

[0076] These bulking agents may be used independently and may use two or more sorts together. In these, it is preferred to use calcium carbonate and especially the thing for which heavy calcium carbonate and colloid calcium carbonate are used together is preferred. The weight saving of a hardenability constituent and its hardened material can be carried out by using a hollow body. By using a hollow body, the cobwebbing nature of a constituent can be improved and workability can be raised. Although a hollow body may be used independently, it may be used combining the bulking agent of others, such as calcium carbonate. The amount of the bulking agent used in this invention has 1 - 1000 preferred mass part to a total of 100 mass parts of an oxyalkylene polymer (A) and a polymer (B), and its 50 - 250 mass part is more preferred.

[0077] Next, the hardening accelerator which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. The crosslinking reaction of the reactive silicon group contained in the oxyalkylene polymer (A) in this invention advances, even if the compound which promotes a reaction does not exist, but. When a reactive silicon group is alkoxy silyl groups, for example, in order to make practically sufficient cure rate reveal, it is preferred to use a hardening accelerator.

[0078] As a hardening accelerator, 2-ethylhexanoic acid tin, naphtheneic acid tin, Divalent tin compounds, such as stearic acid tin; Dibutyltin dilaurate, Organic tin carboxylate like dialkyl tin dicarboxylates, such as dibutyltin diacetate, dibutyltin mono- acetate, and dibutyltin malate, or dialkoxo tin mono- carboxylate, The Suzuki rate compounds, such as dialkyl tin bisacetylacetate and a JIARUKIRUSUZU monoacetyl acetate monoalkoxide, Tetravalent tin compounds, such as a reactant of dialkyl tin oxide, the reactant of an ester compound and dialkyl tin oxide, and an alkoxy silane compound and a dialkyl tin dialkyl sulfide, are mentioned.

[0079] As a Suzuki rate compound, dibutyltin bisacetylacetate, dibutyltin bis-ethylacetoacetate, a dibutyltin monoacetyl acetate monoalkoxide, etc. are mentioned. The tin compound which carry out heating mixing, and dibutyltin oxide and phthalic ester, such as dioctyl phthalate and phthalic acid diisooxonyl ester, were made to react as a reactant of dialkyl tin oxide and an ester compound, and was made liquefied is mentioned. In this case, as an ester compound, aliphatic series other than phthalic ester, ester of aromatic carboxylic acid, tetraethyl silicate, its partial hydrolysis condensate, etc. can be used. The compound which reacted or mixed these tin compounds with low molecule alkoxy silane etc. can also be used preferably.

[0080] As a curing catalyst which can be used in addition to a tin compound, Divalent bismuth compounds, such as organic-carboxylic-acid bismuth salt; Phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, Acidic compounds, such as phthalic acid and phosphoric acid di-2-ethylhexyl; A butylamine, Hexylamine, octylamine, decyl amine, lauryl amine, Aliphatic series monoamines, such as N,N-dimethyl- octylamine, ethylenediamine, Hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetriamine, Aliphatic polyamine compounds, such as tetraethylenepentamine, an aromatic amine compound, Amine compounds, such as aminosilane coupling agents, such as alkanolamine, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, and 3-aminopropyl trimethoxysilane, are mentioned. Since their hardening facilitatory effect will improve if a divalent tin compound and a divalent bismuth compound are used together with the 1st class amine compound, using together is preferred. The above-mentioned hardening accelerator can also be used combining one sort or two sorts or more. As for the addition of the hardening accelerator in the case of using a hardening accelerator, it is preferred to consider it as 0.1 - 10 mass part to a total of 100 mass parts of an oxyalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0081] Next, the adhesive grant agent which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, an adhesive grant agent may be added to a hardenability constituent in order to improve an adhesive property. As an adhesive grant agent, silane coupling agents, such as (meth)acryloyloxy group content Silang, amino group content Silang, sulfinyldryl group content Silang, epoxy group content Silang, and carboxyl group content Silang, are mentioned.

[0082] As (meth)acryloyloxy group content Silang, 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, 3-methacryloyl oxypropyl methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned. As amino group content Silang, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl

triethoxysilane, 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl triethoxysilane, 3-ureido propyl triethoxysilane, N-(N-vinylbenzyl 2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-anilino propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0083] As sulfinyldryl group content Silang, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, 3-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, 3-glycidyloxypropylmethyl dimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyl triethoxysilane, etc. are mentioned. As carboxyl group content Silang, 2-carboxyethyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silang, N-(N-carboxymethyl 2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0084] The reactant produced by making two or more sorts of silane coupling agents react may be used. As an example of a reactant, the reactant of amino group content Silang and epoxy group content Silang, the reactant of amino group content Silang and (meth)acryloyloxy group content Silang, the reactant of epoxy group content Silang and sulfinyldryl group content Silang, the reactant of sulfinyldryl group content Silang, etc. are mentioned. These reactants can be easily obtained by mixing a silane coupling agent and agitating in a room temperature -150 \*\* temperature requirement for 1 to 8 hours. The above-mentioned compound may be used alone and may use two or more kinds together. The amount of the silane coupling agent used has 0 - 10 preferred mass part to a total of 100 mass parts of an oxyalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0085] In this invention, an epoxy resin can also be added as an adhesive grant agent. As an epoxy resin which can be added to the hardenability constituent of this invention, A bisphenol A-diglycidyl ether type epoxy resin, a bisphenol F-diglycidyl ether type epoxy resin, Fire retardancy type epoxy resins, such as a tetrabromobisphenol A-glycidyl ether type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, The glycidyl ether type epoxy resin of bisphenol A / propylene oxide addition, 4-glycidyloxy benzoic acid glycidyl, phthalic acid diglycidyl, Diglycidyl ester aminophenol series epoxy resin, a diaminodiphenylmethane system epoxy resin, Urethane modified epoxy resin, various cycloaliphatic-epoxy-resin, N, and N-diglycidyl aniline, N,N-diglycidyl o-toluidine, triglycidyl isocyanurate, Epoxy resins, such as an epoxidation thing of unsaturation polymers, such as glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as polyalkylene glycol diglycidyl ether and glycerin, a hydantoin type epoxy resin, and petroleum resin, The vinyl system polymer containing an epoxy group, etc. are mentioned. The amount of [ in the case used of adding an epoxy resin ] has 0 - 100 preferred mass part to oxyalkylene polymer (A) 100 mass part.

[0086] When adding the above epoxy resins to the hardenability constituent of this invention, the hardening agent (or curing catalyst) of an epoxy resin can also be added further. As such a hardening agent, triethylenetriamine, tetraethylenepentamine, Diethylamino propylamine, N-aminoethyl piperazine, m-xylylene diamine, m-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, diaminodiphenyl sulfone, Blocked amine; polyamide resin; imidazole compound; dicyandiamide; boron trifluoride complex compounds, such as amine, such as isophoronediamine and 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, those salts, or a ketimine compound; Phthalic anhydride, A hexahydrophthalic anhydride, a tetrahydrophthalic anhydride, a dodecenyl succinic acid anhydride, carboxylic anhydride [ such as a pyromellitic anhydride, j; --- phenoxyl resin; --- carboxylic acid; --- alcoholic; --- the oxyalkylene system polymer (end amination polyoxypropylene glycol) which averages the basis which can react to an epoxy group and it has at least one piece in intramolecular End carboxylation polyoxypropylene glycol etc.; The polybutadiene, the hydrogenation polybutadiene, the acrylonitrile butadiene copolymer in which the end was embellished with a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, etc., Liquefied end functional group content polymers, such as an acrylic polymer; a ketimine compound etc. are mentioned. The amount of [ in the case used of using an epoxy resin hardener ] has 0.1 to 300 preferred mass part to epoxy resin 100 mass part.

[0087] Next, the dehydrator which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, in order to improve the storage stability of a hardenability constituent, a little dehydrators are added in the range which has an adverse effect on neither hardenability nor pliability --- things can be carried out. As such a dehydrator, ORUTOGI acid alkyl; alt methyl acetate, such as methyl orthoformate and ethyl orthoformate, Altacetic acid alkyls, such as altethyl acetate;

hydrolytic organic silicon compound; hydrolytic organic titanium compounds, such as methyl trimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, a tetramethoxy silane, and a tetraethoxysilane, etc. are mentioned. Especially, vinyltrimethoxysilane from a point of a price and an effect and especially a tetraethoxysilane are preferred. In the 1 liquid combination which adds a curing catalyst etc. to the hardenability constituent of this invention, and is filled up with and used for a moisture-proof container, such a dehydrator especially is effective. As for the amount of the dehydrator used in this invention, it is preferred to consider it as 0.1 – 30 mass part to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0098]Next, the thixotropy grant agent which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, a thixotropy grant agent can be added to a hardenability constituent. The lapet nature of a hardenability constituent is improved by addition of a thixotropy grant agent. As a thixotropy grant agent, hydrogenation castor oil, fatty acid amide, calcium stearate, zinc stearate, impalpable powder silica, organic acid processing calcium carbonate, etc. are mentioned. As for a thixotropy grant agent, it is preferred to carry out 0.5–10 mass-part addition to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0099]Next, the solvent which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, a solvent can also be added to a hardenability constituent for the purpose of adjustment of viscosity, and the improvement in preservation stability of a constituent. As this solvent, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, alcohol, ketone, ester, and ether are mentioned. By adding alcohol, the preservation stability of the hardenability constituent of this invention improves. Therefore, it is preferred to add alcohol, when carrying out the mothball of the hardenability constituent. As such alcohol, alkyl alcohol of the carbon numbers 1–10 of methanol, ethanol, isopropyl alcohol, isopentyl alcohol, hexyl alcohol, etc. is mentioned. As for a solvent, it is preferred to carry out 0.1–500 mass-part addition to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0090]Next, the plasticizer which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, a plasticizer can also be added to a hardenability constituent. As a plasticizer, di-(2-ethylhexyl)phthalate, dibutyl phthalate, Phthalic ester, such as phthalic acid benzyl butyl ester and phthalic acid diisononyl ester; Dioctyl adipate, Alcohol ester, such as aliphatic-carboxylic-acid ester; pentaerythritol ester, such as a succinic acid screw (2-methylonyl), dibutyl sebacate, and butyl oleate; Trioctyl phosphate, Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate; Epoxidized soybean oil, 4,5-epoxy cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid-di-2-ethylhexyl, epoxy plasticizer [such as epoxy stearic acid benzyl, ] — chlorinated paraffin; — the hydroxyl group of polyether; polyoxypropylene glycols, such as polyester plasticizer; polyoxalkylene polyols, such as polyester in which dibasic acid and dihydric alcohol are made to come to react. A polyether derivative which was closed by alkyl ether; Poly alpha-methylstyrene, Oligomer of polystyrene, such as polystyrene; oligomer, such as polybutadiene, Butadiene Acrylonitrile, polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, and epoxidation polybutadiene, is mentioned. [0091]Comparatively low-molecular plasticizers, such as the above-mentioned phthalic ester, have a large plasticizing effect. In the hardened material of the hardenability constituent which uses these low-molecular plasticizers while most generally being used from hypoviscosity-ization of a constituent having an effect. Since the translatability to the surface of a plasticizer is high, when using it as adhesives, an adhesive fall may pose a problem, and contamination of the hardened material surface or the adherend of the hardened material circumference may be produced, or it may have an adverse effect also on the weatherability of the hardened material itself. Therefore, when using such a low-molecular plasticizer, it is preferred to adjust content suitably in consideration of compatibility with a hardenability constituent, etc.

[0092]In this invention, it is preferred that Mn uses what is called 1000 or more polymeric plasticizers among the plasticizers illustrated above. In this case, a polymeric plasticizer and a low-molecular plasticizer may be used together, using only a polymeric plasticizer. By using a polymeric plasticizer, effects, such as reduction of the stain resistance of the surface of a hardened material or circumference stain resistance, drying improvement in the paint on a hardened material, and reduction of the stain resistance on the surface of a paint, are acquired, and it contributes also to improvement in weatherability. Epoxy plasticizers, such as 4,5-epoxy cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid-di-2-ethylhexyl, When it is used combining divalent tin carboxylate and the 1st class amine

especially as a hardening accelerator, after fixing by a compression state under a fixed condition, it is effective in a hardened material with a returning large rate (compression recovery rate) when immobilization is canceled being obtained. The above-mentioned plasticizer may be used independently or may use two or more sorts together. The amount of the plasticizer used in this invention has 1 – 100 preferred mass part to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0093]Next, the antiaging agent which can be used for the hardenability constituent of this invention is explained. In this invention, an antiaging agent can be added to a hardenability constituent. As an antiaging agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, etc. are mentioned, and it is usable in the compound of a hindered amine system, a benzotriazol system, a benzophenone series, a benzoate system, a cyanoacrylate system, an acrylate system, a hindered phenol system, the Lynn system, and sulfur systems. It is preferred to use it especially or more [ of light stabilizer, an antioxidant, and the ultraviolet ray absorbents ] combining two. With such directions for use, antiaging effects can be raised as a whole taking advantage of each feature. Especially the thing for which two or more sorts chosen from the hindered amine light stabiliser of the 3rd class and the 2nd class, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a hindered phenol system, and a phosphite system antioxidant are specifically combined is effective. As for the amount of an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and the light stabilizer used, it is preferred respectively that it is 0.1 – 10 mass part to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B), respectively. In less than 0.1 mass parts, when antiaging effects are not fully revealed and exceed ten mass parts, it is economically disadvantageous.

[0094]Next, additive components other than the above which can be used for the hardenability constituent of this invention are explained. In this invention, it is possible to add an air-oxidation hardenability compound and a photoresist compound to a hardenability constituent. Adhesion of weatherability and dust is improved by adding these compounds. As for these compounds, using together, although it may use independently is more preferred. In adding an air-oxidation hardenability compound, the amount used to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B) 0.1 – 50 mass part. As for the amount used, when adding a photoresist compound, it is preferred to consider it as 0.1 – 50 mass part to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0095]The alkyd resin produced by denaturalizing drying oil, such as tung oil and linseed oil, and drying oil as an air-oxidation hardenability compound, The acrylic polymer, silicone resin, polybutadiene which denaturalized with drying oil, The denaturation thing of diene system polymers, such as a polymer of diene of the carbon numbers 5–8 and a copolymer, and also these polymers, or a copolymer, a curing-in-air (malein-ized denaturation, boiled oil denaturation, etc.) polyester compound, etc. are mentioned.

[0096]Polyfunctional (meta) acrylate is mentioned as a photoresist compound, and as polyfunctional (meta) acrylate Tetraethylene glycol diacrylate, pentaerythritol — doria — the acrylic ester (meta-) of polyhydric alcohol, such as KURIRETO and trimethylolpropane triacrylate, can be illustrated. This photoresist compound is a monomer and a polymer (B) including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit is distinguished.

[0097]In this invention, the compound which generates a trimethyl silanol by hydrolysis in a hardenability constituent can also be added as a modulus regulator. By adding such a compound, the modulus of the hardened material at the time of making a divalent tin compound and the 1st class amine compound into a hardening accelerator especially is reduced, and stickiness of the surface is also reduced. As a compound which generates a trimethyl silanol, trimethylsilyl ether, such as fatty alcohol and phenol, etc. can be used and there is an effect which hardens late, so that the acidity of alcohol is strong. By changing the kind of alcohol arbitrarily, adjustment of hardenability is also possible and the trimethylsilyl ether of alcohol of the plurality for the purpose can also be used simultaneously. Hexamethyldisilazane etc. can be used. The amount of [ in the case used of using the compound which generates a trimethyl silanol ] has 0.1 – 10 preferred mass part to a total of 100 mass parts of an oxalkylene polymer (A) and a polymer (B).

[0098]Organic colors, such as inorganic pigment; copper phthalocyanine blue, such as iron oxide, chrome oxide, and titanium oxide, and Phthalocyanine Green, can be added to a hardenability constituent besides the above-mentioned compound. Although a hardenability constituent is colored

by adding paints, the effect of improvement in weatherability is also expectable besides it. [0099]Surface appearance like a granite or granite can also be given by adding the microbody of the color of the constituent, and a different color to a hardenability constituent in order to give the design nature as sealant especially. It is also possible to add fire retardant, an antifungal agent, the flattening currently used for the paint use, etc.

[0100]As explained above, the hardenability constituent of this invention is characterized by including the oxalkylene polymer (A) which has a reactive silicon group, a polymer (B) including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, and an organic resin minute hollow body (C) as an essential ingredient.

[0101]Since the minute hollow body has very small specific gravity, it is assumed that the weight saving of a constituent becomes possible by making this contain, but. In combination with the hardenability constituent which makes basic composition an oxalkylene polymer and a polymer including an acrylic-acid-alkyl-ester (meta) monomeric unit, especially when an organic resin minute hollow body is used as a minute hollow body, it becomes possible to raise the degree of a weight saving. Namely, when the minute hollow body (for example, glass balloons indicated by the example of JP 5-86325A) which does not comprise organic resin is used as a minute hollow body, Even if it makes content increase, when the minute hollow body which consists of organic resin is used to the grade of a weight saving becoming insufficient, the grade of a weight saving becomes high also with a comparatively small addition. Although the reason which this phenomenon produces is not necessarily clear, it is possible that the brittleness of a husks wall is high and destruction of a husks wall produces the minute hollow body which does not comprise organic resin in the middle of kneading.

[0102]The organic resin minute hollow body in the hardenability constituent of this invention not only enables improvement in a weight saving as mentioned above, but also enables the cobwebbing prevention and slump reduction in which achievement is difficult when minute hollow bodies, such as glass balloons, are used. Although the reason which this phenomenon produces is not necessarily clear, either, an organic resin minute hollow body. Compared with minute hollow bodies, such as glass balloons, to a polymer including an oxalkylene polymer and/or (meta) an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit, compatibility is high and having done the strong interaction more is assumed.

[0103]Therefore, the hardenability constituent of this invention is suitably applicable as sealant, a water blocking material, adhesives, a coating agent, etc., and even if it is a use which is exposed outdoors to a rainstorm, sunlight, etc. for a long period of time, it can be used satisfactorily. Since the degree of a weight saving is high, while being able to attain the weight saving of the subject which applied the hardenability constituent of this invention, it contributes also to a cost out.

[0104]When using for the above uses, the hardenability constituent of this invention can be made 1 liquid combination or 2 liquid combination. 1 liquid combination is the one-ingredient type which contains a hardened type oxalkylene polymer and a hardening accelerator during the same combination, and is combination of the moisture curing type which is kept where hygroscopic surface moisture is intercepted, reacts to the moisture in the air at the time of use, and is hardened from the surface. On the other hand, 2 liquid combination is the two-ingredient type of the base resin which uses a hardened type oxalkylene polymer as the main ingredients, and the hardening agent which uses a hardening accelerator as the main ingredients, and is combination of the reacting cure type reacted and hardened by kneading these at the time of use.

[0105] [Example]Although explained still in detail about the suitable example of this invention hereafter, this invention is not limited to these examples. In the following examples of manufacture, examples, and comparative examples, a part means a mass part. Mn and Mw/Mn are calculated by GPC as above-mentioned.

[0106](Example 1-1 of manufacture) Use propylene glycol as an initiator and Under existence of a zinchexacyano cobaltate glyme complex compound catalyst, In the hydroxyl value conversion molecular weight produced by making propylene oxide react, Mw/Mn by 17000 to polyoxopropylene diol of 1.3. The methanol solution of sodium methoxide was added, scale loss pressing-down methanol was distilled off, and the terminal hydroxyl groups of polyoxopropylene was changed into sodium alcoholate. Next, the allyl chloride was made to react, the unreacted allyl chloride was removed and refined, and the polyoxopropylene which has an allyl group at the end was obtained. To this reactant,

methyl dimethoxysilane which is a hydrosilyl compound was made to react under existence of a platinum catalyst, and the polyoxopropylene (henceforth "P1") which has a methyl dimethoxy silyl group at the end was obtained. Mn of P1obtained 1 was 20000 and Mw/Mn was 1.35.

[0107](Example 1-2 of manufacture), putting 40 g of xylene into a reactor with an agitator, and keeping at 110 °. To this, 3.3 g of methyl methacrylate, 16.7 g of butyl acrylate, 11.0 g of methacrylic acid octadecyl, 1.6 g of gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, It was dropped over 3 hours, agitating the solution which dissolved V-59 (Wako Pure Chem make, 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile)) 0.4g in the mixture of 6.8 g of styrene, and 0.64 g of gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane under a nitrogen atmosphere. After the xylene solution which dissolved 0.3g of end back further V-59 of dropping was dropped over 30 minutes, heating churning was carried out at the temperature for 3 hours. After adding 120 g to the xylene solution of the obtained copolymer and carrying out agitation mixing of P1 to it for 30 minutes, xylene was distilled off under 100 °. \*decompression and the polymer (henceforth "Pa") was obtained.

[0108](Example 1) The hardenability constituent of Example 1 was produced by the raw material and presentation (mass ratio) which are shown in following Table 1. namely, — as opposed to Pa of 100 copies — as a bulking agent — fatty acid processing colloid calcium carbonate (Shiraishi industrial company make.) 75 copies of formation CCR of white gloss, and heavy calcium carbonate (Shiroishi calcium company make.) As 75 copies of HOWAITON SB, and a plasticizer, 40 copies of di-2-ethylhexyl phthalate, As a thixotropic grant agent, DISUPARON #6500(made by Kusumoto industrial company)3 copy, Added the tinuvin 327(made in Tiba Specialty Chemicals)1 copy as an ultraviolet ray absorbent, the ADEKA stub LA62(made by Asahi Denka Kogyo K.K.)1 copy was added as light stabilizer, the IRUGA NOx 1010(made in Tiba Specialty Chemicals)1 copy was added as an antioxidant, and it mixed uniformly. After carrying out kneading mixing of this enough at a room temperature with a 3 more paint roll. As an organic resin minute hollow body, 0.6 copy of Expancel 551DE (made by a Japanese phyllite company), Added 1.5 copies of N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane as an adhesive grant agent, three copies of vinyltrimethoxysilane was added as a dehydrator, one copy of dibutyltin bisacetylacetonate was added as a curing catalyst, it kneaded enough, and the hardenability constituent was obtained. \* and a number were given to what used the abbreviation etc. for the raw material of the hardenability constituent in Table 1, and the details were shown in Table 3.

[0109](Comparative example 1) Replaced with 0.6 copy of organic resin minute hollow body, and five copies of glass balloons (Tokai industrial company make, cell star Z-36) were used, and also the hardenability constituent was produced like Example 1. The raw material and the presentation (mass ratio) were shown in Table 1.

(Comparative example 2) An organic resin minute hollow body was not used, and also the hardenability constituent was produced like Example 1. The raw material and the presentation (mass ratio) were shown in Table 1.

[0110]

[Table 1]

配合 重合体	Pa	実施例		比較例	
		1	2	1	2
充填剤	白炭化CCR*	100	100	100	100
	ホワイトンSB*	75	75	75	75
可塑剤	DOP*	40	40	40	40
	デス/ロン#6500*	3	3	3	3
チキ/性付身料	デス/ロン#827*	1	1	1	1
紫外線吸収剤	アデカスタブLA62*	1	1	1	1
光安定剤	イルガノックス1010*	1	1	1	1
酸化防止剤	シラン化合物*	1.5	1.5	1.5	1.5
難燃性付身料	VTMS*	3	3	3	3
阻水剤	DBTDAA* <sup>10</sup>	1	1	1	1
硬化触媒	エクス/セル551DE <sup>11</sup>	0.6	—	—	—
有機銀腐蝕小中体付	セルスター-Z36 <sup>12</sup>	—	5	—	—
ガラスパルレーン					

[0111]Applied the constituent of Example 1 and the comparative examples 1-2 on the aluminum plate

of 1-mm thickness so that it might be set to 5 mm in thickness, and recuperated oneself for seven days under 60% of humidity at 20 \*\*, the 5-mm-thick hardened material was made to form on said aluminum plate, and this was made into the specimen. The exposure examination was done for this specimen with the Suga Test Instruments Co., Ltd. make sunshine super long life weather meter, and the surface state of the specimen of 1000 hours, 1500 hours, and 1800 hours after was observed, x to which, as for the standard of evaluation, neither Ormilkiness nor a crack is accepted and to which a white bluish mark and a crack are accepted a little [ \*]; it was presupposed that the white bluish mark and crack which were carried out clearly are accepted.

[0112]Next, applied the constituent of Example 1 and the comparative examples 1-2 on the aluminum plate of 1-mm thickness so that it might be set to 0.2 mm in thickness, and recuperated oneself for seven days under 60% of humidity at 20 \*\*, the 0.2-mm-thick hardened material was made to form on said aluminum plate, and this was made into the specimen. The exposure examination was done for this specimen with the Suga Test Instruments Co., Ltd. make sunshine super long life weather meter, and the surface state of the specimen of 300 hours, 600 hours, and 900 hours after was observed.

The standard of evaluation presupposed that it is the same as that of the above.

[0113]The spatula piece nature at the time of sounding the constituent of Example 1 and the comparative examples 1-2 with the state where it does not harden, by a spatula was observed, and workability was evaluated. The standard of evaluation was made into O:cobwebbing nothing and those with x:cobwebbing. Based on JIS A1439, the vertical mold specimen estimated the slump (mm) at 50 \*\* using the constituent of Example 1 in the state where it does not harden, and the comparative examples 1-2. The specific gravity of the constituent (after hardening) of Example 1 and the comparative examples 1-2 was measured based on the A method of JIS K7112.

[0114]The result of the above-mentioned examination is summarized in the following table 2, and is shown. When thickness was thick (thickness: 5 mm), also in any when thickness is thin (thickness: 0.2 mm), the constituent obtained by Example 1 and the comparative examples 1-2 showed good weatherability, so that clearly from the result shown in Table 2. However, as for the hardenability constituent of Example 1, a cobwebbing was not accepted to the cobwebbing having been seen by the evaluation test of workability as for the hardenability constituent of the comparative examples 1 and 2.

[0115]In the hardenability constituent of Example 1, a lappet was not observed to the lappet having produced the hardenability constituent of the comparative examples 1 and 2 in the slump test. In the hardenability constituent of Example 1, although the amount of the minute hollow body (organic resin minute hollow body) used was 0.6 copy to 100 copies of Pa, low specific gravity was shown no less than 14.8% rather than the specific gravity of the unadded minute hollow body hardenability constituent (comparative example 2), but. In spite of having used five copies of glass balloons for the hardenability constituent of the comparative example 1 to 100 copies of Pa as a minute hollow body, the reduction rate of the specific gravity from an unadded hollow body hardenability constituent (comparative example 2) was only 5.6%.

[0116]

[Table 2]

	実施例		比較例	
	1		1	2
試験の 新鋭性(5mm厚) 結果	1000時間	○	○	○
	1500時間	○	○	○
	1800時間	○	○	○
新鋭性(0.2mm厚)	300時間	○	○	○
	600時間	○	○	○
	900時間	○	○	○
施工性(へら切れ性)	○	×	×	×
スランプ(mm)	0	2	5	5
硬化後の比重	1.21	1.34	1.42	1.42

[0117]

[Table 3]

番号	化学種
* 1	脂肪族環状ポリカルシウム (白石工業社製)
* 2	芳香族環状ポリカルシウム (白石工業社製)
* 3	アクリル樹脂-2-エチルヘキシル
* 4	脂肪族アミド (神本化成社製)
* 5	ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (住友化学工業社製)
* 6	ヒンダードアミン系紫外線吸収剤 (住友化学工業社製)
* 7	ヒンダードアミン系紫外線吸収剤 (住友化学工業社製)
* 8	N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
* 9	ビニルトリメトキシシラン
* 10	ジアルキルジシロキサンセテトラセトナート
* 11	ポリ塩化ビニル系樹脂バレン (日本アクリル社製、真比重: 0.038)
* 12	ガラスバレン (東洋工業社製、真比重: 0.21)

[0118]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, a cobwebbing does not occur at the time of use, but the slump at the time of un-hardening is small, the weatherability over the long period of time after hardening is also excellent, and it also enables the degree of a weight saving to provide a hardenability constituent high enough further.

[Translation done.]